

ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ 14 ΜΑΡΤΙΟΥ 1986 | ΤΕΥΧΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ | ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΥΛΛΟΥ 105

ΥΠΟΥΡΓΙΚΕΣ ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ & ΕΓΚΡΙΣΕΙΣ

Αρ.ιθ. Α6Γ/11335

Εφαρμογή Κοινοτικών Πράξεων που αφορούν καλλυντικά προϊόντα (Μέθοδοι αναλύσεως).

ΟΙ ΥΠΟΥΡΓΟΙ
ΕΘΝΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ
ΚΑΙ ΥΓΕΙΑΣ, ΠΡΟΝΟΙΑΣ
ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΩΝ ΑΣΦΑΛΙΣΕΩΝ

Έχοντας υπόψη τις διατάξεις:

1. Του άρθρου 1 παρ. 1 και παρ. 3 του Ν. 1338/1983 «εφαρμογή του κοινοτικού δικαίου» (ΦΕΚ 34 τ. Α/17.3.83) όπως τροποποιήθηκε από το άρθρο 6 του Ν. 1440/1984 (ΦΕΚ 70/21.5.1984) «Συμμετοχή της Ελλάδας στο κεφάλαιο, στα αποθεματικά και στις προβλέψεις της Ευρωπαϊκής Τράπεζας Επενδύσεων, στο κεφάλαιο της Ευρωπαϊκής Κοινότητας Άνθρακος και Χάλυβας και τον Οργανισμό Εφοδιασμού της FURATOM».

2. Των άρθρων 14 παρ. 4 και 2 παρ. 2 στ. κ' του Ν. 1316/1983 «Ίδρυση, οργάνωση και αρμοδιότητες του Εθνικού Οργανισμού Φαρμάκων (Ε.Ο.Φ.), της Εθνικής Φαρμακοβιομηχανίας (Ε.Φ.), της Κρατικής Φαρμακαποθήκης (Κ.Φ.) και τροποποίηση και συμπλήρωση της Φαρμακευτικής Νομοθεσίας και άλλες διατάξεις» (ΦΕΚ 3Α/11.1.1983).

3. Της κοινής απόφασης του Πρωθυπουργού και του Υπουργού Εθνικής Οικονομίας «Ανάθεση αρμοδιοτήτων στους Υφυπουργούς Εθνικής Οικονομίας» υπ' αριθ. ΔΚ 20862 της 2.8.85 (ΦΕΚ 481/τ. Β'/2.8.85), αποφασίζουμε:

Άρθρο 1.
Σκοποί.

Οι διατάξεις αυτής της υπουργικής απόφασης αποσκοπούν την προσαρμογή της ελληνικής νομοθεσίας στον τομέα των καλλυντικών προϊόντων προς τις κοινοτικές οδηγίες:

α) 76/768/Ε.Ο.Κ. της 27 Ιουλίου 1976 «περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των κρατών μελών των αναφερομένων στα καλλυντικά προϊόντα (Ε.Ε. ειδ. έκδ.. 13.004 σ. 145 επ.), όπως αυτή τροποποιήθηκε μεταγενέστερα με τις οδηγίες 79/661/Ε.Ο.Κ., 82/147/Ε.Ο.Κ., 82/368/Ε.Ο.Κ., 83/191/Ε.Ο.Κ., 83/341/Ε.Ο.Κ., 83/495/Ε.Ο.Κ.. 83/574/(Ε.Ε ειδ. εκδ. 13 Τ. 011 σελ. 14).

β) 80/1335/Ε.Ο.Κ. της 22ας Δεκεμβρίου 1980 «περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών των σχετικών με τις μεθόδους αναλύσεως που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της συνθέσεως των καλλυντικών προϊόντων» (Ε.Ε. ειδ. εκδ. 13 τ. 011 σελ. 14).

γ) 82/434/Ε.Ο.Κ. της 14ης Μαΐου 1982 «περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών των σχετικών με τις μεθόδους αναλύσεως που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της συνθέσεως των καλλυντικών προϊόντων», (Ε.Ε. L 185/1/30.6.82).

δ) 83/514/Ε.Ο.Κ. της 27ης Σεπτεμβρίου 1983 για την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών σχετικά με τις μεθόδους ανάλυσης που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της σύνθεσης των καλλυντικών προϊόντων. (Ε.Ε. L 291/9/24.10.83),

ε) 85/490/Ε.Ο.Κ. της 11ης Οκτωβρίου 1985 για την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών με τις μεθόδους ανάλυσης που είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της σύνθεσης των καλλυντικών προϊόντων. (Ε.Ε. L 295/85 σελ. 30).

Άρθρο 2.
Έλεγχος των καλλυντικών προϊόντων.

Οι επίσημοι έλεγχοι των καλλυντικών προϊόντων, που κυκλοφορούν στην Ελλάδα, σύμφωνα με τις διατάξεις του π.δ. 532/1981 «περί εναρμονίσεως της Εθνικής Νομοθεσίας περί καλλυντικών προς την αντίστοιχον κοινοτικήν» (Φ.Ε.Κ. Α 138) και της υπ. απ. Α6γ 3233/1985.

«Εφαρμογή Κοινοτικών Πράξεων, που αφορούν καλλυντικά προϊόντα» (ΦΕΚ 614/τΒ/9.10.85), πραγματοποιούνται σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στο παράρτημα του άρθρου 3 της παρούσας Υπ. Απόφασης.

Στους ελέγχους περιλαμβάνονται:

I. η δειγματοληψία καλλυντικών προϊόντων,
II. η προετοιμασία ποσότητας δοκιμασίας,
III. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των ελεύθερων υδροξειδίων του νατρίου και του καλίου,
IV. ο προσδιορισμός και ή ανίχνευση του οξαλικού οξέος και των αλκαλικών αλάτων του σε προϊόντα περιποιήσεως της κόμης,
V. ο προσδιορισμός του χλωροφορμίου μέσα στις οδοντόκρεμες,
VI. ο προσδιορισμός του ψευδαργύρου,
VIII. η ανίχνευση οξειδωτικών παραγόντων και ο προσδιορισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε προϊόντα που προορίζονται για την κόμη,
IX. η ανίχνευση και ο ημιποσοτικός προσδιορισμός ορισμένων χρωστικών οξειδώσεως στις τριχοβαφές,
X. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των νιτρωδών,
XI. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός της φορμαλδεΰδης,
XII. ο προσδιορισμός ρεζορκίνης στα υγρά παρασκευάσματα λούσεως και περιποιήσεως της κόμης,
XIII. ο προσδιορισμός του διχλωρομεθανίου και του 1,1,1 - τριχλωροαιθανίου,
XIV. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός της υδροξυ-8-κινολεΐνης και του θειϊκού άλατός της,
XV. ο προσδιορισμός της αμμωνίας,
XVI. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του νιτρομεθανίου,
XVII. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του θειογλυκολικού οξέος στα προϊόντα για το κατσάρωμα και το ίσιωμα των μαλλιών και στα αποτριχωτικά,
XVIII. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του εξαχλωροφαινίου,
XIX. ο προσδιορισμός του παραγώγου με νάτριο του παρατολουολο-σουλφοχλωραμιδίου (χλωραμίνη Τ),
XX. ο προσδιορισμός των φθοριοπαραγώγων στις οδοντόκρεμες,
XII. η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των οργανοϋδραργυρικών ενώσεων,
XXII. ο προσδιορισμός των θειούχων αλάτων των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών,
XXIII. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός του 4 - αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκεριναστέρα,
XXIV. ο ποσοτικός προσδιορισμός της χλωροβουτανόλης,
XXV. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός της κινίνης,
XXVI. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ανοργάνων θειωδών και όξινων θειωδών,
XXVII. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός των χλωρικών αλάτων των αλκαλίων,
XXVIII. ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός του ιωδικού νατρίου.

Άρθρο 3.
Παράρτημα.

Προσαρτώνται και αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της παρούσας Υπ. απόφ. τα παραρτήματα των οδηγιών 80/1335/ΕΟΚ, 82/434/ΕΟΚ, 83/514/ΕΟΚ, 85/490/ΕΟΚ, τα οποία έχουν ως ακολούθως:

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Το παρόν έγγραφο περιγράφει τους τρόπους δειγματοληψίας καλλυντικών προϊόντων με σκοπό την ανάλυσή τους σε διάφορα εργαστήρια.

2. ΟΡΙΣΜΟΙ

2.1. **Στοιχειώδες δείγμα**

Η μονάδα που λαμβάνεται από μία παρτίδα που προορίζεται για πώληση.

2.2. **Ολικό δείγμα**

Σύνολο στοιχειωδών δειγμάτων που φέρουν τον ίδιο αριθμό παρτίδας.

2.3. **Δείγμα για το εργαστήριο**

Αντιπροσωπευτικό μέρος του ολικού δείγματος που προορίζεται για εργαστήριο αναλύσεων.

2.4. Ποσότητα δοκιμασίας.

Αντιπροσωπευτικό μέρος του δείγματος για το εργαστήριο, που είναι αναγκαίο για μια ανάλυση.

2.5. **Δοχείο**

Αντικείμενο, το οποίο μπορεί να περιέχει ένα προϊόν και να βρίσκεται σε άμεση μόνιμη επαφή με αυτό.

3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

3.1. Τα δείγματα των καλλυντικών προϊόντων λαμβάνονται μέσα στην αρχική τους συσκευασία και αποστέλλονται στην κατάσταση που βρίσκονται σε εργαστήρια.

3.2. Για τα καλλυντικά προϊόντα χύδην και τα πωλούμενα λιανικώς σε συσκευασία διαφορετική από τη συσκευασία του αρχικού κατασκευαστή, θα καθορισθούν ειδικές προδιαγραφές δειγματοληψίας.

3.3. Η αναλυτική μέθοδος και ο αριθμός αναλύσεων που πρέπει να διενεργηθούν από κάθε εργαστήριο καθορίζουν τον αριθμό των στοιχειωδών δειγμάτων που είναι αναγκαία για την προετοιμασία του δείγματος για το εργαστήριο.

4. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

4.1. Τα ληφθέντα δείγματα πρέπει να σφραγισθούν στον τόπο λήψης και να ταυτοποιηθούν σύμφωνα με τις προδιαγραφές που ισχύουν στο κράτος μέλος όπου διενεργήθηκε η λήψη.

4.2. Κάθε στοιχειώδες δείγμα πρέπει να φέρει τις παρακάτω ενδείξεις:

- ονομασία του καλλυντικού προϊόντος,
- ημερομηνία, ώρα και τόπο λήψεως,
- όνομα υπευθύνου για τη λήψη του δείγματος.
- όνομα της αρχής η οποία διενέργησε τον έλεγχο.

4.3. Ένα πρακτικό δειγματοληψίας θα πρέπει να συνταχθεί σύμφωνα με τις διατάξεις που ισχύουν στο κάθε κράτος μέλος.

5. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

5.1. Τα στοιχειώδη δείγματα πρέπει να αποθηκεύονται υπό τις συνθήκες που προδιαγράφονται από τον κατασκευαστή πάνω στην ετικέτα.

5.2. Σε περίπτωση απουσίας ιδιαίτερων προδιαγραφών, όλα τα δείγματα πρέπει να αποθηκεύονται σε θερμοκρασία μεταξύ 10 και 25 °C σε συνθήκες σκότους.

5.3. Τα στοιχειώδη δείγματα θα πρέπει να ανοίγονται μόνο κατά την έναρξη της ανάλυσης.

II. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΑΣ

1. ΓΕΝΙΚΑ

1.1. Ο αναλυτικός προσδιορισμός διενεργείται σε κάθε ένα από τα στοιχειώδη δείγματα ή, εάν η ποσότητα είναι ανεπαρκής, στον ελάχιστο δυνατό αριθμό στοιχειωδών δειγμάτων, τα οποία θα πρέπει να έχουν προηγουμένως αναμειχθεί πλήρως.

1.2. Άνοιγμα του δοχείου σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, εάν απαιτείται από τη μέθοδο ανάλυσης, και διενέργεια του απαιτούμενου αριθμού λήψεων ποσοτήτων δοκιμασίας το ταχύτερο δυνατόν. Η ανάλυση θα πρέπει να διενεργηθεί όσο το δυνατόν πιο σύντομα. Εάν το δείγμα πρέπει να διατηρηθεί, το δοχείο πρέπει να κλειστεί πάλι επιμελώς σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου.

1.3. Τα καλλυντικά προϊόντα μπορούν να παρουσιάζονται σε υγρή, στερεή ή ημίρευστη κατάσταση. Μπορεί να συμβεί, τα καλλυντικά προϊόντα, τα οποία συσκευάσθηκαν αρχικά με ομογενή μορφή, να παρουσιάσουν μετέπειτα διάφορες φάσεις που αντιστοιχούν με τις προαναφερθείσες καταστάσεις. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει να υποστούν ομογενοποίηση.

1.4. Εάν ένα καλλυντικό προϊόν συσκευάζεται με μορφή η οποία καθιστά αδύνατη την επεξεργασία του σύμφωνα με τις παρούσες διατάξεις και για την οποία δεν προβλέπονται μέθοδοι αναλύσεως, μπορεί να ακολουθηθεί μια ειδική διαδικασία, με την προϋπόθεση ότι θα περιγραφεί λεπτομερώς στην έκθεση ανάλυσης.

2. ΥΓΡΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

2.1. Στην κατάσταση αυτή συναντάμε κυρίως προϊόντα όπως τα διαλύματα σε έλαιο, οινόπνευμα και ύδωρ, τα ύδατα καλλωπισμού (eau de toilette), τα πλύματα (lotions) ή τα γαλακτώματα, τα οποία μπορούν να συσκευασθούν μέσα σε φιαλίδια, φιάλες, φύσιγγες ή σωληνάρια.

2.2. Λήψη ποσότητας δοκιμασίας.

- ανακινήστε ζωηρά το δοχείο πριν από την αφαίρεση του πώματος,
- αφαιρέστε το πώμα,
- αδειάστε μερικά ml του υγρού σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα για να εξετάσετε οπτικά τα χαρακτηριστικά του με σκοπό τη λήψη της ποσότητας δοκιμασίας.
- σφραγίστε πάλι το δοχείο, ή
- διενεργήστε τις λήψεις ποσοτήτων δοκιμασίας που είναι αναγκαίες για την ανάλυση.
- σφραγίστε πάλι το δοχείο.

3. ΗΜΙΡΕΥΣΤΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

3.1. Στην κατάσταση αυτή συναντώνται κυρίως προϊόντα όπως η κρέμα, το γαλάκτωμα, τα πυκτώματα (gels, τα οποία μπορούν να συσκευάζονται σε σωληνάρια, πλαστικά φιαλίδια ή δοχεία.

3.2. **Λήψη ποσότητας δοκιμασίας.**

Δύο περιπτώσεις είναι δυνατές:

3.2.1. δοχείο με στενό στόμιο. Απορίψτε τουλάχιστον το πρώτο εκατοστόμετρο του προς ανάλυση προϊόντος. Διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμασίας και σφραγίστε πάλι αμέσως το δοχείο

3.2.2. δοχείο με φαρδύ στόμιο. Ξύστε ελαφρά την επιφάνεια για να αφαιρέσετε το υπερκείμενο στρώμα. Διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμασίας από το υποκείμενο στρώμα και σφραγίστε πάλι αμέσως το δοχείο

4. ΣΤΕΡΕΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

4.1. Στην κατάσταση αυτή συναντώνται κυρίως προϊόντα όπως η πούδρα σε σκόνη, η πεπιεσμένη πούδρα ή τα καλλυντικά υπό μορφή «stick», τα οποία μπορούν να συσκευαστούν σε μεγάλη ποικιλία δοχείων.

4.2. **Λήψη ποσότητα δοκιμασίας**

Δύο περιπτώσεις είναι δυνατές:

4.2.1. πούδρα σε σκόνη. Πριν από την αφαίρεση του περικαλύμματος ή την αφαίρεση του πώματος ανακινήστε την πούδρα ζωηρά. Ανοίξτε και διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμασίας

4.2.2 πεπιεσμένη πούδρα ή καλλυντικά υπό μορφή «stick». Αφαιρέστε με ελαφρό ξύσιμο το υπερκείμενο στρώμα και διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμασίας από το υποκείμενο στρώμα.

5. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΕ ΠΡΟΩΘΗΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΥΠΟ ΠΙΕΣΗ (aerosol dispensers)

5.1. Τα προϊόντα αυτά καθορίζονται στο άρθρο 2 της οδηγίας 75/324/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 20ής Μαΐου 1975 (1).

5.2. **Λήψη ποσότητας δοκιμασίας**

Μετά από ζωηρή ανακίνηση, ένα αντιπροσωπευτικό μέρος του περιεχομένου του δοχείου μεταγγίζεται με τη βοήθεια μιας διάταξης μεταφοράς (βλ. ενδεικτικά Εικόνα 1 σε ειδικές περιπτώσεις η μέθοδος ανάλυσης μπορεί να προβλέπει άλλες διατάξεις μεταφοράς) σε ένα φιαλίδιο από πλαστικοποιημένο διαφανές γυαλί (Εικόνα 4) το οποίο διαθέτει μια βαλβίδα αλλά δεν διαθέτει σωλήνα εμβύθισης. Κατά τη μεταφορά, η βαλβίδα του φιαλιδίου πρέπει να είναι στραμμένη προς τα κάτω. Τέσσερις περιπτώσεις μπορούν να παρουσιαστούν:

5.2.1. Το περιεχόμενο είναι ένα ομογενές διάλυμα έτοιμο για την ανάλυση

5.2.2. Το περιεχόμενο συνίσταται από δύο υγρές φάσεις: Η ανάλυση καθεμιάς από τις φάσεις μπορεί να διενεργηθεί μετά από τη μετάγγιση της υποκείμενης φάσης σε ένα δεύτερο φιαλίδιο. Στην περίπτωση αυτή, κατά τη μεταφορά η βαλβίδα του πρώτου φιαλιδίου πρέπει να είναι στραμμένη προς τα κάτω. Η υποκείμενη φάση είναι συχνά υδατική και δεν περιέχει πλέον προωθητικό αέριο (περίπτωση βουτανίου/νερού)

5.2.3. Το περιεχόμενο είναι εναιώρημα σκόνης. Μετά το διαχωρισμό της σκόνης μπορούμε να αναλύσουμε την υγρή φάση.

5.2.4. Αφρός ή κρέμα: Ζυγίζεται καταρχήν μέσα στο φιαλίδιο μεταφοράς μια ακριβής ποσότητα 2–μεθοξυαιθανόλης (5 έως 10 γραμμάρια περίπου). Κατά την απαερίωση, η 2–μεθοξυαιθανόλη εμποδίζει το σχηματισμό αφρού· είναι λοιπόν δυνατόν να αποχωριστούν τα προωθητικά αέρια χωρίς να υπάρξει απώλεια υγρού.

5.3. **Εξοπλισμός**

Η διάταξη μεταφοράς P1 (εικόνα 1) είναι κατασκευασμένη από ντουραλουμίνιο ή από ορείχαλκο. Είναι μελετημένη για να προσαρμόζεται σε διάφορους τύπους βαλβίδων με τη βοήθεια ενός προσαρμογέα από πολυαιθυλένιο. Το όργανο αυτό δίνεται σαν παράδειγμα· μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες διατάξεις μεταφοράς (εικόνες 2 και 3).

Το φιαλίδιο μεταφοράς είναι κατασκευασμένο από λευκό γυαλί (εικόνα 4) και διαθέτει εξωτερικά προστατευτική πλαστικοποιημένη διαφανή επένδυση. Η χωρητικότητά του ανέρχεται σε 50 έως 100 ml. Είναι εξοπλισμένο με μία βαλβίδα αλλά δεν διαθέτει σωλήνα εμβύθισης.

5.4. **Μέθοδος**

Για τη μετάγγιση μιας επαρκούς ποσότητας προϊόντος, είναι αναγκαίο να αφαιρεθεί ο αέρας τον οποίο περιέχει το φιαλίδιο μεταφοράς. Για το σκοπό αυτό, εισάγετε με τη βοήθεια της διάταξης μεταφοράς 10 ml περίπου διχλωροδιφθοριομεθανίου ή βουτανίου (ανάλογα με τη φύση του προς εξέταση προϊόντος), έπειτα διενεργήστε πλήρη απαερίωση ως την εξαφάνιση της υγρής φάσης, έχοντας το φιαλίδιο με τη βαλβίδα στραμμένη προς τα πάνω. Αποσυνδέστε τη διάταξη μεταφοράς και ζυγίστε το φιαλίδιο μεταφοράς ('a' γραμμάρια). Ανακινήστε ζωηρά το δοχείο με το προϊόν. Προσαρμόστε τη διάταξη μεταφοράς στη βαλβίδα του δοχείου (το οποίο βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε η βαλβίδα να είναι στραμμένη προς τα πάνω), προσαρμόστε το φιαλίδιο μεταφοράς (στόμιο στραμμένο προς τα κάτω) πάνω στη διάταξη μεταφοράς και πιέσατε. Γεμίστε το φιαλίδιο μεταφοράς έως τα δύο τρίτα περίπου.

Εάν η μεταφορά σταματήσει πρόωρα λόγω εξίσωσης των πιέσεων, είναι δυνατή η συνέχισή της με την ψύξη του φιαλιδίου μεταφοράς. Αποσυνδέστε τη διάταξη μεταφοράς και ζυγίστε το φιαλίδιο ('b' γραμμάρια) για να προσδιορίσετε τη μάζα του μεταγγισθέντος προϊόντος, m_1 (m_1 = b–a).

Το δείγμα που λήφθηκε κατά τον τρόπο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

1. για τη συνήθη χημική ανάλυση·
2. για μια ανάλυση των πτητικών συστατικών με χρωματογραφία αέριας φάσης.

5.4.1. *Χημική ανάλυση*

Προβήτε στις παρακάτω ενέργειες διατηρώντας το φιαλίδιο μεταφοράς με το στόμιο προς τα πάνω:

- Διενεργήστε απαερίωση. Εάν η απαερίωση προκαλεί το σχηματισμό αφρού, χρησιμοποιήστε ένα φιαλίδιο μεταφοράς, το οποίο περιέχει μια ποσότητα 2-μεθοξυαιθανόλης, επακριβώς ζυγισμένης (5 έως 10 γραμμάρια), η οποία έχει εισαχθεί με τη βοήθεια μιας σύριγγας μέσω της διάταξης μεταφοράς.
- Ολοκληρώστε την αφαίρεση των πτητικών ουσιών χωρίς απώλειες, αναδεύοντας μέσα σε ένα υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας 40°C. Αποσυνδέστε τη διάταξη μεταφοράς.
- Ξαναζυγίστε το φιαλίδιο μεταφοράς ('c' γραμμάρια) για τον καθορισμό του βάρους του υπολείμματος m_2 (m_2 = c–a). Για τον υπολογισμό του βάρους του υπολείμματος λάβετε υπόψη την ποσότητα της 2–μεθοξυαιθανόλης που χρησιμοποιήθηκε.
- Αποσφραγίστε το φιαλίδιο μεταφοράς αφαιρώντας τη βαλβίδα
- Διαλύστε πλήρως το υπόλειμμα μέσα σε μια γνωστή ποσότητα καταλλήλου διαλύτη.
- Πραγματοποιήστε τον επιθυμούμενο προσδιορισμό σε ένα κλάσμα του διαλύματος.

Τύποι υπολογισμού:

$$R = \frac{r \times m_2}{m_1} \quad \text{και} \quad Q = \frac{R \times P}{100}$$

όπου:

m_1 = μάζα του προϊόντος που μεταγγίστηκε στο φιαλίδιο μεταφοράς.

m_2 = μάζα του υπολείμματος μετά από θέρμανση σε 40 °C.

r = ποσοστό επί τοις εκατό της ουσίας στο m_2 (που προσδιορίζεται με κατάλληλη μέθοδο).

R = ποσοστό επί τοις εκατό της ουσίας στο σύνολο του προϊόντος.

(1) ΕΕ αριθ. L 147 της 9. 6. 1975, σ. 40.

Q = συνολική ποσοτητα της ουσίας στο σύνολο του προιόντος.

P = καθαρη μαζα του συνολικού συσκευασμένου προιόντος πριν από την έναρξη των επεξεργασιών. (στοιχειώδες δείγμα)

5.4.2. *Ανάλυση των πτητικών συστατικών με χρωματογραφία αέριας φάσης*

5.4.2.1. Αρχή

Από το φιαλίδιο μεταφοράς λάβετε την κατάλληλη ποσότητα υγρού με τη βοήθεια μιας σύριγγας αερίου χρωματογραφίας. Εγχύστε το περιεχόμενο της σύριγγας μέσα στο χρωματογράφο.

5.4.2.2. Εξοπλισμός

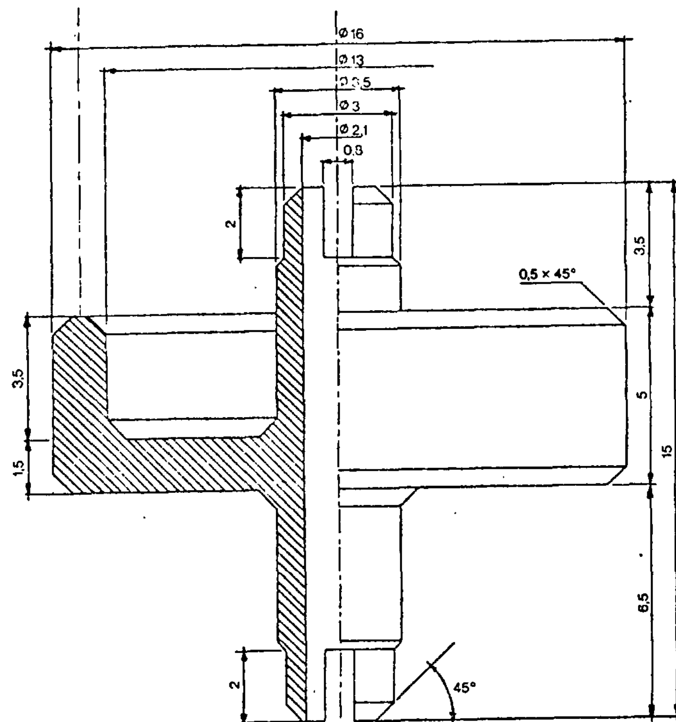
Σύριγγα αερίου χρωματογραφίας σειράς A2 «precision sampling» (25 ή 50μl) (εικόνα 5) ή ισοδύναμη. Η σύριγγα αυτή διαθέτει παλινδρομική βαλβίδα στη βάση της βελόνας. Η σύνδεση της σύριγγας προς το φιαλίδιο μεταφοράς πραγματοποιείται με τη βοήθεια μιας διάταξης μεταφοράς από την πλευρά του φιαλιδίου και ενος σωλήνα από πολυαιθυλένιο (μήκους 8 mm, εσωτερικής διαμέτρου 2,5 mm) από την πλευρά της σύριγγας.

5.4.2.3. Διαδικασία

Αφού μεταγγίσετε μια κατάλληλη ποσότητα προιόντος μέσα στο φιαλίδιο μεταφοράς με τη βοήθεια της διαταξης μεταφορας, προσαρμοστε τη σύριγγα πάνω στο φιαλίδιο μεταφορας όπως περιγράφεται στο σημείο 5 4 2.2. Έχοντας τη βαλβίδα σε ανοικτή θέση αναρροφήστε μια κατάλληλη ποσότητα υγρού. Αφαιρεστε τις φυσαλίδες αερίου με διαδοχικο ανεβοκατέβασμα του εμβόλου (στην αναγκη ψυξτε τη σύριγγα). Όταν η σύριγγα περιέχει υγρό χωρίς φυσαλιδες, κλείστε τη βαλβίδα και αποσυνδέστε τη σύριγγα από το φιαλίδιο μεταφοράς. Προσαρμόστε τη βελόνα πάνω στη σύριγγα και μετά την εισαγωγή μέσα στο σημείο εισόδου του χρωματογράφου, απασφαλίστε τη βαλβίδα και εγχύστε

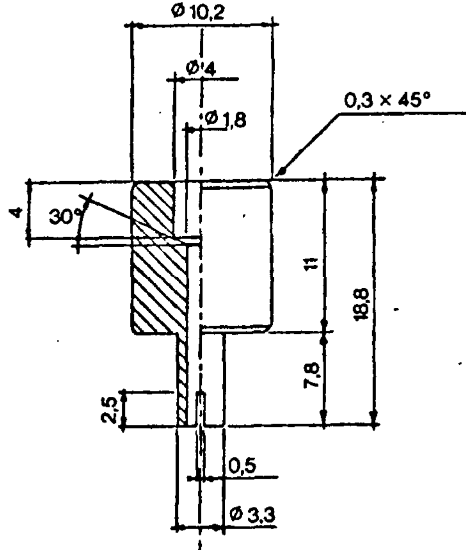
5.4.2.4. Εσωτερικό πρότυπο

Εάν είναι αναγκαίο να χρησιμοποιήσετε ένα εσωτερικό πρότυπο, η εισαγωγή του μέσα στο φιαλίδιο μεταφοράς μπορεί να γίνει με τη βοήθεια μιας σύριγγας μέσω της διάταξης μεταφοράς.



Εικόνα 1

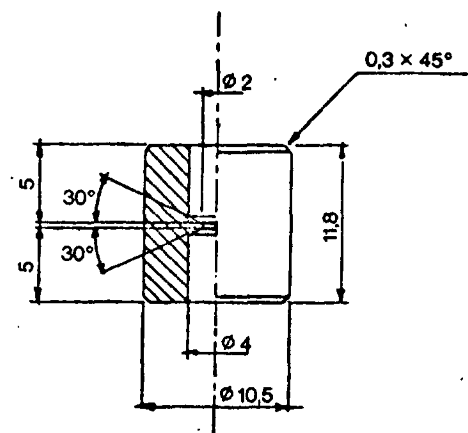
Διάταξη μεταφοράς Pt



Εικόνα 2

Περίβλημα M₁

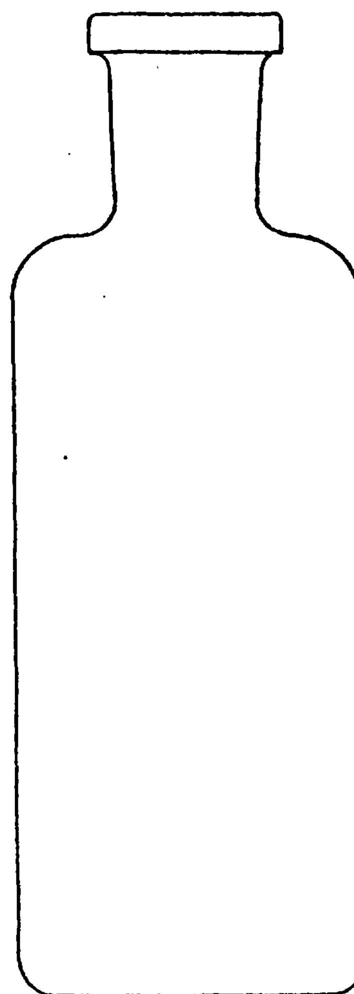
Σύνδεσμος για μία δαλδίδα με αρσενικό άκρο και για μία δαλδίδα με θηλυκό άκρο



Εικόνα 3

Περίβλημα M₁

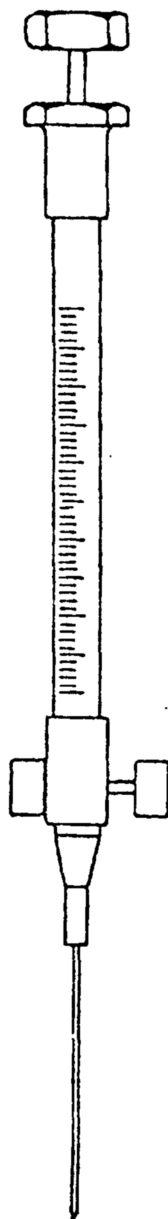
Σύνδεσμος για δύο δαλδίδες με αρσενικό άκρο



Εικόνα 4

Φιαλίδιο μεταφοράς

(Χωρητικότητας 50 έως 100 ml)



Εικόνα 5

Σύριγγα αερίου Χρωματογραφίας σειράς A_2

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τη διαδικασία που επιτρέπει την ανίχνευση των ελεύθερων υδροξειδίων του νατρίου ή και του καλίου, σε καλλυντικά προϊόντα στα οποία περιέχονται σε αξιόλογες ποσότητες, και τον προσδιορισμό των υδροξειδίων αυτών στα παρασκευάσματα για το ίσιωμα των μαλλιών και στα διαλυτικά παρασκευάσματα για τις παρωνυχίδες.

ΟΡΙΣΜΟΣ

Το ελεύθερο υδροξείδιο του νατρίου και του καλίου στο δείγμα προσδιορίζεται από τον όγκο του οξέος αναφοράς που είναι αναγκαίος για την εξουδετέρωση του προϊόντος σε καθορισμένες συνθήκες και το αποτέλεσμα εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα (% $^m/_m$) ως ελεύθερο υδροξείδιο του νατρίου.

ΑΡΧΗ

Το δείγμα διαλύεται ή διασκορπίζεται μέσα στο νερό και τιτλοδοτείται με το οξύ αναφοράς. Καταγράφουμε τη μεταβολή της τιμής του pH ταυτόχρονα ενώ προσθέτουμε το οξύ: για ένα απλό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή του καλίου, το πέρας της τιτλοδότησης αντιστοιχεί με τη μέγιστη καθαρή μεταβολή της καταγεγραμμένης τιμής του pH.

Η κανονική καμπύλη τιτλοδότησης μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία:

α) αμμωνίας και άλλων ασθενών οργανικών βάσεων, οι οποίες παρουσιάζουν μια μάλλον επίπεδη καμπύλη τιτλοδότησης. Στην περίπτωση αυτή, η αμμωνια αφαιρείται με εξάτμιση κάτω από μειωμένη πίεση, αλλά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος·

β) αλάτων ασθενών οξέων, γεγονός που μπορεί να δώσει μια καμπυλη τιτλοδότησης, η οποία να παρουσιάζει διάφορα σημεία καμπής. Στην περίπτωση αυτή, μόνο το πρώτο μέρος της καμπύλης ως το πρώτο από τα σημεία αυτά καμπής αντιστοιχεί στην εξουδετέρωση του ιόντος υδροξυλίου που προέρχεται από το ελεύθερο υδροξείδιο του νατριου ή του καλίου.

Συνιστάται επίσης μια άλλη μέθοδος τιτλοδότησης μέσα σε οινόπνευμα εαν αποδειχθεί ότι υπάρχει σημαντική αλληλεπίδραση των αλάτων ασθενών ανόργανων οξέων.

Ενώ είναι θεωρητικά δυνατόν να βρεθούν και άλλες ισχυρές διαλυτές βάσεις, όπως είναι το υδροξείδιο του λιθίου ή το τεταρτοταγές υδροξείδιο του αμμωνιου, τα οποία δίνουν ένα υψηλό pH, η παρουσία τους στον τύπο αυτό καλλυντικού προϊόντος είναι πάρα πολύ απίθανη.

4. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

4.1. **Αντιδραστήρια**

4.1.1. Αλκαλικό ρυθμιστικό διάλυμα αναφοράς με pH 9,18 στους 25 °C: διάλυμα 0,05 M τετραβορικού νατρίου ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$).

4.2. **Εξοπλισμός**

4.2.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

4.2.2. Πεχάμετρο.

4.2.3. Ηλεκτρόδιο υάλου.

4.2.4. Ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα.

4.3. **Διαδικασία**

Ρυθμίστε το πεχάμετρο με τη βοήθεια του ρυθμιστικού διαλύματος αναφοράς (4.1.1).

Προπαρασκευάστε ένα διάλυμα ή υδρόλυμα 10 % του προς ανάλυση προϊόντος μέσα σε νερό και διηθήστε. Μετρήστε το pH. Εάν είναι ίσο ή υψηλότερο από 12, είναι αναγκαίο να διενεργηθεί ποσοτικός προσδιορισμός.

5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

5.1. **Τιτλοδότηση σε υδατικό μέσο**

5.1.1. *Αντιδραστήρια*

5.1.1.1. Τιτλοδοτημένο διάλυμα 0,1 N υδροχλωρικού οξέος.

5.1.2. *Εξοπλισμός*

5.1.2.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.1.2.2. Πεχάμετρο, κατά προτίμηση με σύστημα καταγραφής.

5.1.2.3. Ηλεκτρόδιο υάλου.

5.1.2.4. Ηλεκτρόδιο καλομέλανα αναφοράς.

5.1.3. *Διαδικασία*

Ζυγίστε με ακρίβεια μέσα σε ένα ποτήρι 150 ml μια ποσότητα δοκιμασίας μεταξύ 0,5 και 1 g.
Σε περίπτωση παρουσίας αμμωνίας, προσθέστε μερικά σφαιρίδια υάλου. Τοποθετήστε το ποτήρι μέσα σ' έναν ξηραντήρα κενού, αφαιρέστε τον αέρα με τη βοήθεια μιας υδραντλίας μέχρις ότου η οσμή της αμμωνίας να μην είναι πλέον αντιληπτή (περίπου 3 ώρες).

Διαλύστε ή διασκορπίστε το υπόλειμμα σε 100 ml νερού. Τιτλοδοτήστε με τη βοήθεια του διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,1 N (5.1.1.1) καταγράφοντας τη μεταβολή του pH (5.1.2.2).

5.1.4. *Υπολογισμοί*

Προσδιορίστε τα σημεία καμπής της καμπύλης τιτλοδότησης. Όταν το πρώτο σημείο καμπής παρουσιάζεται σε pH κατώτερο από 7, το δείγμα δεν περιέχει υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου. Όταν σχηματίζονται δύο ή περισσότερα σημεία καμπής της καμπύλης, μόνο το πρώτο πρέπει να ληφθεί υπόψη.

Σημειώστε τον όγκο του διαλύματος τιτλοδότησης στο πρώτο αυτό σημείο καμπής.

Έστω ότι: V ο όγκος του διαλύματος τιτλοδότησης σε ml, M το βάρος της ποσότητας δοκιμασίας σε g.

Η συγκέντρωση υδροξειδίου του νατρίου ή και καλίου στο δείγμα εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα (% $^m/_m$) ως υδροξείδιο του νατρίου με τον τύπο:

$$\text{\% υδροξειδίου του νατρίου} = 0{,}4 \; \frac{V}{M}$$

Μπορεί να παρουσιαστεί η περίπτωση κατά την οποία, παρά τις ενδείξεις για την παρουσία αρκετά σημαντικής ποσότητας υδροξειδείου του νατρίου ή/και του καλίου, η καμπύλη τιτλοδότησης να μην παρουσιάζει ευκρινές σημείο καμπής. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει να διενεργηθεί νέος προσδιορισμός σε ισοπροπανόλη.

5.2. **Τιτλοδότηση μέσα σε ισοπροπανόλη**

5.2.1. *Αντιδραστήρια*

5.2.1.1. Ισοπροπανόλη

5.2.1.2. Τιτλοδοτημένο υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1,0 N.

5.2.1.3. Το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,1 N σε ισοπροπανόλη προπαρασκευάζεται αμέσως πριν από τη χρήση, με αραίωση του υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1,0 N με ισοπροπανόλη.

5.2.2. *Εξοπλισμός*

5.2.2.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2.2.2. Πεχάμετρο, κατά προτίμηση με σύστημα καταγραφής.

5.2.2.3. Ηλεκτρόδιο υάλου.

5.2.2.4. Ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα.

5.2.3. *Διαδικασία*

Ζυγίστε με ακρίβεια σε ένα ποτήρι 150 ml λήψη δοκιμαστικού δείγματος μεταξύ 0,5 και 1 g.

Σε περίπτωση παρουσίας αμμωνίας, προσθέστε μερικά σφαιρίδια υάλου, τοποθετήστε το ποτήρι σε έναν ξηραντήρα κενού, αφαιρέστε τον αέρα με τη βοήθεια μιας υδραντλίας μέχρις ότου η οσμή της αμμωνίας να μην είναι πλέον αντιληπτή (περίπου 3 ώρες).

Διαλύστε ή διασκορπίστε το υπόλειμμα σε 100 ml ισοπροπανόλης. Τιτλοδοτήστε με το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,1 N μέσα σε ισοπροπανόλη (5.2.1.3), καταγράφοντας τη μεταβολή του φαινόμενου pH (5.2.2.2).

5.2.4. *Υπολογισμοί*

Η ίδια μέθοδος όπως στο σημείο 5.1.4. Το πρώτο σημείο καμπής είναι ορατό σε φαινόμενο pH περίπου 9.

5.3. Επαναληψιμότητα (¹)

Για περιεκτικότητα της τάξης του 5 % ως Na(OH) κατά βάρος, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,25%.

(¹) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 5725.

IV. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΟΥ ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΤΟΥ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΕΡΙΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΚΟΜΗΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος που περιγράφεται παρακάτω είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό και την ανίχνευση του οξαλικού οξέος και των αλκαλικών αλάτων του μέσα σε προϊόντα περιποίησης της κόμης.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέσα σε άχρωμα υδατικά ή αλκοολικά διαλύματα και πλύματα (lotions), τα οποία περιέχουν 5 % περίπου οξαλικό οξύ ή ισοδύναμο ποσοστό επί τοις εκατό αλκαλικού οξαλικού άλατος.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε οξαλικό οξύ ή/και αλκαλικά άλατα του οξέος αυτού, που προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα ως ελεύθερο οξαλικό οξύ.

3. ΑΡΧΗ

Αφού αφαιρεθούν οι επιφανιακά ενεργοί ανιοντικές ουσίες με τη βοήθεια υδροχλωρικής p-τολουϊδίνης, το οξαλικό οξύ ή/και τα οξαλικά άλατα καταβυθίζονται με μορφή οξαλικού ασβεστίου· έπειτα διενεργείται διήθηση του διαλύματος. Το ίζημα διαλύεται έπειτα σε θειικό οξύ και τιτλοδοτείται με τη βοήθεια υπερμαγγανικού καλίου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Διάλυμα οξικού αμμωνίου 5% κατά μάζα.

4.2. Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 10% κατά μάζα.

4.3. Αιθανόλη 95 % (όγκο/όγκο).

4.4. Τετραχλωράνθρακας.

4.5. Διαιθυλαιθέρας.

4.6. Διάλυμα διυδροχλωρικής p-τολουϊδίνης 6,8 % κατά μάζα.

4.7. Διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου 0,1 Ν.

4.8. Θειϊκό οξύ 20% κατά μάζα.

4.9. Υδροχλωρικό οξύ 10% κατά μάζα.

4.10. Οξικό νάτριο · $3H_2O$.

4.11. Παγόμορφο οξικό οξύ.

4.12. Θειικό οξύ (1 : 1).

4.13. Κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Διαχωριστικές χοάνες, 500 ml.

5.2. Ποτήρια, 50 και 600 ml.

5.3. Γυάλινα χωνιά διήθησης G-4.

5.4. Ογκομετρικοί κύλινδροι, 25 και 100 ml

5.5. Σιφώνια, 10 ml.

5.6. Φιάλες για διήθηση εν κενώ, 500 ml.

5.7. Αντλία νερού.

5.8. Βαθμολογημένο θερμόμετρο από 0 έως 100 °C.

5.9. Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας.

5.10. Μαγνητικές ράβδοι ανάδευσης επενδυμένες με τεφλόν.

5.11. Προχοΐδα, 25 ml.

5.12. Κωνικές φιάλες, 250 ml.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Ζυγίστε 6 έως 7 g δείγματος σε ένα γυάλινο ποτήρι των 50 ml, φέρτε το pH στο 3 με τη βοήθεια αραιού υδροχλωρικού οξέος (4.9) και μεταγγίστε το διάλυμα με τη βοήθεια 100 ml αποσταγμένου ύδατος σε μια διαχωριστική χοάνη. Προσθέστε έπειτα 25 ml αιθανόλης (4.3), 25 ml διαλύματος διυδροχλωρικής p-τολουϊδίνης (4.6) και 25 έως 30 ml τετραχλωράνθρακα (4.4) και ανακινήστε δυνατά το μείγμα.

6.2. Μετά το διαχωρισμό των φάσεων, αφαιρέστε το υποκείμενο στρώμα (οργανική φάση), επαναλάβετε την εκχύλιση με τη βοήθεια των αντιδραστηρίων που αναφέρονται στο σημείο 6.1 και αφαιρέστε πάλι την οργανική φάση.

6.3. Μεταγγίστε το υδατικό διάλυμα σε ένα γυάλινο ποτήρι 600 ml και αφαιρέστε τον υπόλοιπο τετραχλωριούχο άνθρακα φέροντας το διάλυμα σε βρασμό.

6.4. Προσθέστε 50 ml διαλύματος οξικού αμμωνίου (4.1), φέρτε το διάλυμα σε βρασμό (5.9), προσθέστε 10 ml θερμού διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου (4.2) στο διάλυμα που βράζει, αναδεύοντας ταυτόχρονα, έτσι ώστε να σχηματισθεί ίζημα.

6.5. Ελέγξατε εάν το ίζημα είναι πλήρες προσθέτοντας μερικές σταγόνες διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου (4.2), αφήστε να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προσθέστε αναδεύοντας (5.10) 200 ml αιθανόλης (4.3) και αφήστε το να ηρεμήσει 30 λεπτά.

6.6. Διηθήστε το υγρό μέσα σε μια γυάλινη χοάνη διήθησης (5.3), μεταφέρτε το ίζημα μέσα στη χοάνη διήθησης με μια μικρή ποσότητα θερμού ύδατος (50 έως 60 °C) και πλύντε το ίζημα με κρύο νερό.

6.7. Πλύντε το ίζημα από πέντε φορές με λίγη αιθανόλη (4.3) και λίγο διαιθυλαιθέρα (4.5), έπειτα διαλύστε το ίζημα μέσα σε 50 ml θερμού θειϊκού οξέος (4.8) παραλαμβάνοντας το τελευταίο δια μέσου της χοάνης διήθησης κάτω από μειωμένη πίεση.

6.8. Μεταγγίστε το διάλυμα χωρίς καμία απώλεια σε μια κωνική φιάλη (5.12) και τιτλοδοτήστε με τη βοήθεια ενός διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου (4.7) μέχρις ότου επιτευχθεί ένας ασθενής ροδόχρους χρωματισμός.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος εκφραζόμενη ως οξαλικό οξύ, επί τοις εκατό κατά μάζα υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% \text{ οξαλικό οξύ} = \frac{A \times 4{,}50179 \times 100}{E \times 1\,000}$$

όπου:

A = η κατανάλωση υπερμαγγανικού καλίου 0,1 Ν, μετρημένη σύμφωνα με το σημείο 6.8.

E = η ποσότητα δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στο σημείο 6.1, σε γραμμάρια.

4,50179 = ο συντελεστής της μετατροπής για το οξαλικό οξύ.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε οξαλικό οξύ της τάξης του 5 % κατά βάρος, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,15%.

9. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

9.1. Αρχή

Το οξαλικό οξύ ή/και τα οξαλικά άλατα καταβυθίζονται με τη μορφή οξαλικού ασβεστίου και διαλύονται μέσα σε θειικό οξύ. Προσθέτουμε έπειτα λίγο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, το οποίο αποχρωματίζεται και προκαλεί το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα. Περνώντας αυτό το διοξείδιο του άνθρακα μέσα από ένα διαλυμα υδροξειδίου του βαρίου, προκαλούμε το σχηματισμό ενός λευκού ιζήματος (γαλακτώδες) ανθρακικού βαρίου.

9.2. Διαδικασία

9.2.1. Υποβάλτε ένα μέρος του δείγματος για ανάλυση στην επεξεργασία που περιγράφεται στα σημεία 6.1 έως 6.3 παραπάνω, ώστε να αφαιρεθούν τα απορρυπαντικά που μπορεί να περιέχει.

9.2.2. Σε 10 ml περίπου διαλύματος, που λήφθηκε σύμφωνα με το σημείο 9.2.1, προσθέστε με την άκρη μιας σπάτουλας λίγο οξικό νάτριο (4.10) και οξινίστε το διάλυμα σε μερικές σταγόνες παγόμορφου οξικού οξέος (4.11).

9.2.3. Προσθέστε διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 10 % (4.2) και διηθήστε το διάλυμα. Διαλύστε το ίζημα του οξαλικού ασβεστίου σε 2 ml θειικού οξέος (1 : 1) (4.12).

9.2.4. Μεταγγίστε το διάλυμα μέσα σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα και προσθέστε σταγόνα προς σταγόνα 0,5 ml περίπου διαλύματος υπερμαγγανίου καλίου 0,1 Ν (4.7). Εάν υπάρχει οξαλικό άλας, το διάλυμα αποχρωματίζεται, αργα στην αρχή και μετέπειτα γρήγορα.

9.2.5. Αμέσως μετά την προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου, τοποθετήστε πάνω στο δοκιμαστικό σωλήνα ένα μικρό γυάλινο σωλήνα κατάλληλων διαστάσεων ο οποίος να είναι εφοδιασμένος με πώμα για τον δοκιμαστικό σωλήνα. Θερμάνατε ελαφρά το περιεχόμενο και συλλέξτε το διοξείδιο του άνθρακος που σχηματίστηκε μέσα σε ένα κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου (4.13). Ο σχηματισμός, μετά από 3 έως 5 λεπτά, ενός γαλακτώδους νέφους ανθρακικού βαρίου δείχνει την παρουσία οξαλικού οξέος.

V. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟΥ ΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΟΔΟΝΤΟΚΡΕΜΕΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό με χρωματογραφία αέριας φάσης του χλωροφορμίου μέσα στις οδοντόκρεμες. Η μέθοδος προβλέπεται για τον προσδιορισμό χλωροφορμίου έως 5 %.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα χλωροφορμίου, που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα προϊόντος.

3. ΑΡΧΗ

Φέρουμε την οδοντόκρεμα σε αιώρημα μέσα σε ένα μείγμα διμεθυλοφορμαμιδίου και μεθανόλης, προσθέτοντας μια ορισμένη ποσότητα ακετονιτριλίου σαν εσωτερικό πρότυπο. Μετά από φυγοκέντριση, αναλύουμε ένα μέρος της υγρής φάσης με αέρια χρωματογραφία και υπολογίζουμε την περιεκτικότητα σε χλωροφόρμιο.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Porapak Q, ή chromosorb 101 ή ισοδύναμα (80 έως 100 mesh).

4.2. Ακετονιτρίλιο.

4.3. Χλωροφόρμιο.

4.4. Διμεθυλοφορμαμίδιο.

4.5. Μεθανόλη.

4.6. Διάλυμα εσωτερικού προτύπου:

Μεταφέρτε με σιφώνιο 5 ml και διμεθυλοφορμαμιδίου (4.4) σε μια ογκομετρική φιάλη 50 ml και προσθέστε περίπου 300 mg (M) ακετονιτριλιου επακριβώς ζυγισμένου. Συμπληρώστε ώς τη χαραγή με διμεθυλοφορμαμίδιο και αναμείξτε.

4.7. Διάλυμα για τον προσδιορισμό του συντελεστή σχετικής απόκρισης: Μεταφέρτε με σιφώνιο 5 ml διαλύματος εσωτερικου προτυπου (4.6) σε μια ογκομετρική φιαλη 10 ml και προσθέστε περίπου 300 mg (M_1) χλωροφορμίου (4.3) επακριβώς ζυγισμένου. Συμπληρώστε ώς τη χαραγή με διμεθυλοφορμαμίδιο και αναμείξτε.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Αναλυτικός ζυγός.

5.2. Χρωματογράφος αέριας φάσης, εφοδιασμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

5.3. Σύριγγα έγχυσης 5 ή 10 μl, βαθμολογημένη κατά 0,1 μl.

5.4. Σιφώνια ογκομετρικά 1, 4 και 5 ml.

5.5. Ογκομετρικές φιάλες χωρητικότητας 10 και 50 ml

5.6. Δοκιμαστικός σωλήνας περίπου 20 ml με βιδωτό πώμα, Sovirel France ή παρόμοιος. Το εσωτερικό του πώματος είναι εφοδιασμένο με μια πλάκα από πλαστική ύλη της οποίας η μία όψη είναι καλυμμένη με τεφλόν.

5.7. Φυγόκεντρος.

(1) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 5725.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. **Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας**

6.1.1. Υλικό στήλης: ύαλος.

Μήκος: 150 cm.

Εσωτερική διάμετρος 4 mm.

Εξωτερική διάμετρος 6 mm.

6.1.2. Πλήρωση: Porapak Q ή chromosorb 101 ή ισοδύναμο 80 έως 100 mesh (4.1).

6.1.3. Ανιχνευτής: ιονισμός φλόγας.

Ρυθμίστε την ευαισθησία του κατά τρόπο ώστε μετά από έγχυση τριών μl του διαλύματος 4.7, το ύψος της κορυφής του ακετονιτριλίου να καλύπτει περίπου τα τρία τέταρτα του συνόλου της κλίμακας.

6.1.4. Φέρον αέριο: άζωτο, παροχή 65 ml/min.

Βοηθητικό αέριο: υδρογόνο.

Ρυθμίστε την παροχή των αερίων στο επίπεδο του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας κατά τρόπο ώστε η παροχή του αέρα ή του οξυγόνου να είναι πενταπλάσια έως δεκαπλάσια του υδρογόνου.

6.1.5. *Θερμοκρασίες*

Διάταξη εισόδου: 210 °C.

Ανιχνευτής: 210 °C.

Στήλη: 175 °C.

6.1.6. *Καταγραφέας*

Ταχύτητα εκτύλιξης: 100 cm/h περίπου.

6.2. **Προετοιμασία δείγματος**

Διενεργήστε τη λήψη της ποσότητας δοκιμασίας από ένα σωλήνα ο οποίος δεν έχει ακόμη ανοιχτεί. Αφαιρέστε το ένα τρίτο του περιεχομένου, σφραγίστε πάλι το σωλήνα, αναμείξτε προσεκτικά το υπόλοιπο περιεχόμενο μέσα στο σωλήνα και έπειτα λάβετε την ποσότητα δοκιμασίας.

6.3. **Προσδιορισμός**

6.3.1. Ζυγίστε, με ακρίβεια 10 mg, 6 ή 7g (M_0) οδοντόκρεμας, η οποία έχει υποστεί προετοιμασία σύμφωνα με το σημείο 6.2 μέσα σε ένα σωλήνα με βιδωτό πώμα (5.6) και προσθέστε τρία σφαιρίδια υάλου.

6.3.2. Μεταφέρτε, με τη βοήθεια σιφωνίου, 5 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (4.6), 4 ml διμεθυλοφορμαμιδίου (4.4) και 1 ml μεθανόλης (4.5) μέσα στο σωλήνα, σφραγίστε με το βιδωτό πώμα και ομογενοποιήστε.

6.3.3. Αναδεύσατε επί μισή ώρα με τη βοήθεια ενός μηχανικού αναδευτήρα και φυγοκεντρίστε επί 15 λεπτά, διατηρώντας το σωλήνα κλειστό, με ταχύτητα τέτοια ώστε να υπάρξει σαφής διαχωρισμός των φάσεων.

(Παρατήρηση: Συμβαίνει ορισμένες φορές η υγρή φάση να μην είναι διαυγής μετά τη φυγοκέντριση. Μπορούμε να βελτιώσουμε την κατάσταση προσθέτοντας 1 έως 2 g χλωριούχου νατρίου μέσα στην υγρή φάση και έπειτα να φυγοκεντρίσουμε πάλι.)

6.3.4. Εγχύσατε 3 μl του διαλύματος αυτού (6.3.3) υπό τις συνθήκες που περιγράφονται στο σημείο 6.1. Επαναλάβετε την ενέργεια αυτή. Υπό τις συνθήκες που αναφέρονται παραπάνω, μπορούμε να δώσουμε τους ακόλουθους χρόνους καθυστέρησης:

Μεθανόλη: περίπου 1 λεπτό.

Ακετονιτρίλιο: περίπου 2,5 λεπτά.

Χλωροφόρμιο: περίπου 6 λεπτά.

Διμεθυλοφορμαμίδιο: 15 λεπτά.

6.3.5. *Προσδιορισμός του συντελεστή σχετικής απόκρισης*

Εγχύστε 3 μl του διαλύματος (4.7) για τον καθορισμό του συντελεστή αυτού. Επαναλάβετε την ενέργεια αυτή. Προσδιορίζετε καθημερινά το συντελεστή σχετικής απόκρισης.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

7.1. **Υπολογισμός της σχετικής απόκρισης**

7.1.1. Μετρήστε το ύψος και το πλάτος στο μισό ύψος των κορυφών του ακετονιτριλίου και του χλωροφορμίου και υπολογίστε το εμβαδόν των δύο κορυφών με τον τύπο: ύψος × πλάτος στο μισό ύψος.

7.1.2. Προσδιορίστε το εμβαδόν των κορυφών του ακετονιτριλίου και του χλωροφορμίου στα χρωματογραφήματα που λήφθηκαν σύμφωνα με το σημείο 6.3.5 και υπολογίστε τη σχετική απόκριση fs με τη βοήθεια του τύπου:

$$fs = \frac{As \times Mi}{Ms \times Ai} = \frac{As \times {}^{1}/_{10} M}{Ai \times M_1}$$

όπου:

fs = ο συντελεστής σχετικής απόκρισης για το χλωροφόρμιο.

As = το εμβαδόν της κορυφής του χλωροφορμίου (6.3.5).

Ai = το εμβαδόν της κορυφής του ακετονιτριλίου (6.3.5).

Ms = η ποσότητα του χλωροφορμίου σε mg ανά 10 ml διαλύματος που αναφέρεται στο σημείο 6.3.5 (= M_1).

Mi = η ποσότητα ακετονιτριλίου σε mg ανά 10 ml διαλύματος που αναφέρεται στο σημείο 6.3.5 (= $^{1}/_{10}$ M).

Υπολογίστε το μέσο όρο των τιμών που υπολογίστηκαν.

7.2. **Υπολογισμός της περιεκτικότητας σε χλωροφόρμιο**

7.2.1. Υπολογίστε, σύμφωνα με τον τρόπο που περιγράφεται στο σημείο 7.1.1, το εμβαδόν των κορυφών του χλωροφορμίου και του ακετονιτριλίου των χρωματογραφημάτων που ελήφθησαν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο σημείο 6.3.4.

7.2.2. Υπολογίστε την περιεκτικότητα σε χλωροφόρμιο της οδοντόκρεμας με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% X = \frac{As \times Mi}{fs \times Msx \times Ai} \times 100\,\% = \frac{As \times M}{fs \times Ai \times M_0 \times 100}$$

όπου:

%X = η περιεκτικότητα σε χλωροφόρμιο της οδοντόκρεμας επί τοις εκατό κατά μάζα.

As = το εμβαδόν της κορυφής του χλωροφορμίου (6.3 4).

Ai = το εμβαδόν της κορυφής του ακετονιτριλίου (6.3.4).

Msx = το βάρος σε mg του δείγματος που προετοιμάστηκε σύμφωνα με το σημείο 6.3.1 (= 1000×M_0).

Mi = η ποσότητα του ακετονιτριλίου σε mg ανά 10 ml διαλύματος που ελήφθη σύμφωνα με το σημείο 6.3 2 ($^{1}/_{10}$ M)

Υπολογίστε το μέσο όρο των περιεκτικοτήτων που ελήφθησαν και εκφράστε το αποτέλεσμα με προσέγγιση 0,1 %.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε χλωροφόρμιο περίπου 3 % κατά βάρος, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,3%.

VI. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό του ψευδαργύρου που υπάρχει μέσα στα καλλυντικά προϊόντα με μορφή χλωριούχου άλατος, θειικού άλατος, φαινολοσουλφονικού άλατος ή συνδυασμού μερικών από τα άλατα αυτά.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα % κατά μάζα σε ψευδάργυρο του δείγματος, βρίσκεται με σταθμικό προσδιορισμό της σύμπλοκης ένωσης Zn (2-μεθυλο-8-υδροξυκινολίνη)$_2$.

3. ΑΡΧΗ

Ο ψευδάργυρος στο διάλυμα καταβυθίζεται σε όξινο περιβάλλον με τη μορφή:

Zn (2-μεθυλο-8-υδροξυκινολίνη)$_2$. Μετά από διήθηση και ξήρανση, το ίζημα ζυγίζεται.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Αμμωνία 25 % κατά μάζα ($d_4^{20} = 0,91$).

4.2. Παγόμορφο οξικό οξύ.

4.3. Οξικό αμμώνιο.

4.4. 2-μεθυλο-8-υδροξυκινολίνη

4.5. Διάλυμα αμμωνίας 6 % (μάζα/όγκο)

Φέρτε 240 g αμμωνίας (4.1) σε μια ογκομετρική φιάλη των 1000 ml, συμπληρώστε ως τη χαραγή με αποσταγμένο νερό και αναμείξτε.

4.6. Διάλυμα οξικού αμμωνίου 0,2 M

Διαλύστε μέσα σε μια ογκομετρική φιάλη 1 000 ml, 15,4 g οξικού αμμωνίου (4.3) μέσα σε αποσταγμένο νερό. Συμπληρώστε ώς τη χαραγή με αποσταγμένο νερό και αναμείξτε.

4.7. Διάλυμα 2-μεθυλο-8-υδροξυκινολίνης

Σε μια ογκομετρική φιάλη των 100 ml διαλύστε 5 g 2-μεθυλο-8-υδροξυκινολίνης σε 12 ml παγόμορφου οξικού οξέος. Συμπληρώστε ώς τη χαραγή με αποσταγμένο νερό και αναμείξτε.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Ογκομετρικές φιάλες των 100 και 1 000 ml.

5.2. Γυάλινα ποτήρια των 400 ml.

5.3. Ογκομετρικοί κύλινδροι των 50 και 150 ml.

5.4. Βαθμολογημένα σιφώνια των 10 ml.

5.5. Γυάλινες χοάνες διήθησης G-4.

5.6. Φιάλες διήθησης κενού των 500 ml.

5.7. Υδραντλίες.

5.8. Θερμόμετρο βαθμολογημένο από 0 μέχρι 100 °C

5.9. Ξηραντήρας εφοδιασμένος με κατάλληλο ξηραντικό μέσο και υγρομετρικό δείκτη, π.χ. σιλικαζέλ ή ανάλογο υλικό.

5.10. Πυριατήριο ρυθμισμένο σε θερμοκρασία 150 ± 2 °C.

5.11. Πεχάμετρο

5.12. Θερμαινόμενη πλάκα.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Ζυγίστε ακριβώς 5 έως 10 g (M) του προς εξέταση δείγματος, το οποίο πρέπει να περιέχει 50 έως 100 mg περίπου ψευδαργύρου, τοποθετήστε τα σε ένα ποτήρι των 400 ml, προσθέστε 50 ml αποσταγμένου νερού και αναμείξτε.

6.2. Προσθέστε 2 ml διαλύματος 2-μεθυλο-8-υδροξυκινολίνης (4.7) για κάθε 10 mg ψευδαργύρου που περιέχονται μέσα στο διάλυμα (6.1) και αναμείξτε.

6.3. Αραιώστε με 150 ml αποσταγμένου νερού, φέρτε τη θερμοκρασία (5.12) του διαλύματος σε 60 °C και προσθέστε αναδεύοντας 45 ml διαλύματος οξικού αμμωνίου 0,2 M (4.6).

6.4. Αναδεύοντας, φέρτε το pH του διαλύματος σε 5,7 ώς 5,9 με τη βοήθεια αμμωνιακού διαλύματος 6 % (4.5)· ελέγξτε το pH του διαλύματος με τη βοήθεια ενός πεχαμέτρου.

6.5. Αφήστε το διάλυμα να ηρεμήσει επί 30 λεπτά, διηθήστε το διάλυμα με τη βοήθεια μιας υδραντλίας διά μέσου μιας χοάνης διήθησης G-4, η οποία να έχει ξηρανθεί προηγουμένως (150 °C) και να έχει ζυγισθεί μετά από ψύξη (M_0). Πλύντε το συγκεντρωθέν ίζημα μέσα στη χοάνη με 150 ml αποσταγμένου νερού το οποίο να έχει θερμανθεί στους 95 C.

6.6. Τοποθετήστε τη χοάνη μέσα σε ένα πυριατήριο ξήρανσης ρυθμισμένο σε 150°C και αφήστε να ξηρανθεί επι μία ώρα.

6.7. Βγάλτε τη χοάνη από το πυριατήριο, τοποθετήστε την σε έναν ξηραντήρα (5.9) και προσδιορίστε τη μάζα της (M_1), αφού την έχετε φέρει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Υπολογίστε την περιεκτικότητα του δείγματος σε ψευδάργυρο επί τοις εκατό κατά μάζα με τη βοήθεια του τύπου:

(1) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 5725.

$$\% \text{ ψευδάργυρος} = \frac{(M_1 - M_0) \times 17,12}{M}$$

όπου:

M = ἡ μάζα σε γραμμάρια του δείγματος που προετοιμάστηκε σύμφωνα με το σημείο 6.1.

M_0 = η μάζα σε γραμμάρια της κενής και ξηρής χοάνης διήθησης (6.5).

M_1 = η μάζα σε γραμμάρια της χοάνης διήθησης με το ίζημα (6.7).

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

Για μια περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο της τάξης του 1 % κατά βάρος η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,1 %.

VII. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΟΥ ρ-ΦΑΙΝΟΛΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του φαινολοσουλφονικού οξέος σε καλλυντικά προϊόντα όπως είναι τα αεροζόλ και τα πλύματα (lotions) προσώπου.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ρ-φαινολοσουλφονικό οξύ, η οποία προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα ως άνυδρος ρ-φαινολοσουλφονικός ψευδάργυρος.

3. ΑΡΧΗ

Η ποσότητα δοκιμασίας συμπυκνώνεται υπό μειωμένη πίεση, διαλύεται μέσα στο νερό και καθαρίζεται με εκχύλιση χλωροφορμίου. Ο προσδιορισμός του ρ-φαινολοσουλφονικού οξέος διενεργείται με ιωδιομετρία επί ενός κλάσματος του διηθημένου υδατικού διαλύματος.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ 36 % κατά βάρος $\left(d_{4}^{20} = 1,18\right)$.

4.2. Χλωροφόρμιο.

4.3. Βουτανόλη-1.

4.4. Παγόμορφο οξικό οξύ.

4.5. Ιωδιούχο κάλιο.

4.6. Βρωμιούχο κάλιο.

4.7. Ανθρακικό νάτριο.

4.8. Σουλφανιλικό οξύ.

4.9. Νιτρώδες νάτριο.

4.10. Διάλυμα βρωμικού καλίου 0,1 N.

4.11. Διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N.

4.12. Υδατικό διάλυμα αμύλου 1% (μάζα / όγκο)

4.13. Υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου 2 % (μάζα/όγκο).

4.14. Υδατικό διάλυμα νιτρώδους νατρίου 4,5 % (μάζα/όγκο).

4.15. Διάλυμα διθιζόνης 0,05 % (μάζα/όγκο) σε χλωροφόρμιο.

4.16. **Διαλύτης ανάπτυξης**

Βουτανόλη-1/παγόμορφο οξικό οξύ/νερό (= 4 . 1 : 5 μέρη κατ' όγκο) Μετά από ανάμειξη μέσα σε μια διαχωριστική χοάνη, αφαιρούμε την υποκείμενη φάση.

4.17. **Αντιδραστήριο Pauly**

Διαλύστε, θερμαίνοντας, 4,5 g σουλφανιλικού οξέος (4.8) σε 45 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (4.1) και αραιώστε με νερό έως τα 500 ml. Ψύξτε 10 ml του διαλύματος σε μια λεκάνη με παγωμένο νερό και προσθέστε, αναδεύοντας, 10 ml ενός ψυχρού διαλύματος νιτρώδους νατρίου (4.14).

Αφήστε το μείγμα να ηρεμήσει επί 15 λεπτά σε 0°C (στη θερμοκρασία αυτή, το διάλυμα είναι σταθερό για μία έως τρεις ημέρες) και προσθέστε, ακριβώς πριν από τον ψεκασμό (7.5), 20 ml διαλύματος ανθρακικού νατρίου (4.13).

4.18. Πλάκες από κυτταρίνη έτοιμες για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, σχήματος 20 × 20 cm και πάχους στιβάδας 0,25 mm.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Σφαιρικές φιάλες με εσμυρισμένο πώμα των 100 ml.

5.2. Διαχωριστική χοάνη των 100 ml

5.3. Κωνικές φιάλες με εσμυρισμένο πώμα των 250 ml.

5.4. Προχοΐδα των 25 ml.

5.5. Σιφώνια μεταφοράς των 1,2 και 10 ml.

5.6. Ογκομετρικό σιφώνιο των 5 ml.

5.7. Σύριγγα έγχυσης των 10 μl, βαθμολογημένη κατά 1/10 μl.

5.8. Θερμόμετρο βαθμολογημένο από 0 έως 100°C.

5.9. Λουτρό ύδατος εξοπλισμένο με θερμαντικό στοιχείο.

5.10. Πυριατήριο, επαρκώς αεριζόμενο και ρυθμισμένο σε 80°C.

5.11. Συνήθη εξαρτήματα για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Για την ανίχνευση και για τον προσδιορισμό του ρ-φαινολοσουλφονικού οξέος μέσα σε αερόλυμα (aerosol), όπως περιγράφονται παρακάτω, χρησιμοποιούμε το υπόλειμμα που λαμβάνεται με την απομάκρυνση από το δοχείο του αερολύματος των διαλυτικών και προωθητικών, τα οποία είναι πτητικά σε κανονική πίεση.

(¹) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 5725.

7. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

7.1. Σε έξι σημεία από τη γραμμή εκκίνησης, η οποία βρίσκεται σε απόσταση 1 cm από το κάτω μέρος της πλάκας από κυτταρίνη (4.18), εναποθέστε διαδοχικά με τη βοήθεια μιας σύριγγας (5.7) 5 μl υπολείμματος (6) η δείγματος.

7.2. Θέστε την πλάκα μέσα σε θάλαμο ο οποίος περιέχει ήδη το διαλύτη ανάπτυξης (4.16) και περιμένετε έως ότου το μέτωπο του διαλύτη φθάσει σε μια γραμμή η οποία απέχει 15 cm από τη γραμμή εκκίνησης.

7.3. Αφού βγάλετε την πλάκα από το θάλαμο, αποξηράντε την σε 80°C ως την πλήρη εξάτμιση του οξικού οξέος. Έπειτα ψεκάστε το διάλυμα του ανθρακικού νατρίου (4.13) πάνω στην πλάκα και αφήστε να ξηρανθεί στον αέρα.

7.4. Καλύψτε τη μισή πλάκα με μια γυάλινη πλάκα και ψεκάστε το διάλυμα διθιζόνης 0,05 % (4.15) πάνω στο μη καλυμμένο μισό. Σε περίπτωση παρουσίας ιόντων ψευδαργύρου εμφανίζονται κηλίδες ερυθροπορφυρές πάνω στο χρωματογράφημα.

7.5. Καλύψτε έπειτα με μια γυάλινη πλάκα το μισό της πλάκας η οποία δέχθηκε τον ψεκασμό της διθιζόνης και ψεκάστε το αντιδραστήριο Pauly (4.17) στο άλλο μισό. Σε περίπτωση παρουσίας ρ-φαινολοσουλφονικού οξέος, μια κηλίδα καστανοκιτρινωπή τιμής Rf 0,26 περίπου, εμφανίζονται πάνω στο χρωματογράφημα ενώ μια κηλίδα κίτρινη τιμής Rf 0,45 περίπου, δείχνει την παρουσία m-φαινολοσουλφονικού οξέος.

8. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

8.1. Ζυγίστε 10 g δείγματος ή υπολείμματος (6) σε μια σφαιρική φιάλη των 100 ml και, με τη βοήθεια ενός περιστροφικού εξατμιστή κενού, συμπυκνώστε το μέχρις ότου σχεδόν ξηρανθεί σε ένα λουτρό ύδατος θερμοκρασίας 40°C.

8.2. Μεταφέρτε με σιφώνιο 10 ml νερού (V_1) μέσα σε μια φιάλη και διαλύστε το υπόλειμμα της συμπύκνωσης (8.1) με θέρμανση.

8.3. Μεταγγίστε ποσοτικά το διάλυμα μέσα σε μια διαχωριστική χοάνη (5.2), εκχυλίστε το υδατικό διάλυμα δύο φορές με 20 ml χλωροφορμίου (4.2). Μετά από κάθε διαχωρισμό, απορρίψτε τη φάση του χλωροφορμίου.

8.4. Διηθήστε το υδατικό διάλυμα με τη βοήθεια ενός πτυχωτού ηθμού.

Ανάλογα με την προβλεπόμενη περιεκτικότητα σε ρ-φαινολοσουλφονικό οξύ, μεταφέρτε με σιφώνιο 1 ή 2 ml (V_2) του διηθήματος μέσα σε μια κωνική φιάλη των 250 ml (5.3) και διαλύστε με νερό μέχρις ότου σχηματιστούν 75 ml διαλύματος.

8.5. Προσθέστε 2,5 ml υδροχλωρικού οξέος 36 % (4.1) και 2,5 g βρωμιούχου καλίου (4.6), αναμείξτε και θερμάντε το διάλυμα σε 50°C μέσα σε λουτρό ύδατος.

8.6. Με τη βοήθεια μιας προχοΐδας, προσθέστε την ποσότητα του διαλύματος βρωμικού καλίου 0,1 N (4.10) που είναι αναγκαίο για να μεταβληθεί σε κίτρινο το χρώμα του διαλύματος, του οποίου η θερμοκρασία διατηρείται σε 50°C.

8.7. Προσθέστε 3 ml διαλύματος βρωμικού καλίου (4.10), πωματίστε τη φιάλη και τοποθετήστε την 10 λεπτά σε λουτρό ύδατος σε 50°C. Εάν μετά από τα 10 αυτά λεπτά, ο χρωματισμός έχει εξαφανιστεί, προσθέστε ακόμα 2 ml διαλύματος βρωμικού καλίου (4.10) και ξαναβάλτε την πωματισμένη φιάλη επί 10 ακόμα λεπτά σε λουτρό ύδατος σε 50°C. Σημειώστε τη συνολική ποσότητα του προστεθέντος βρωμικού καλίου (a).

8.8. Ψύξτε το διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προσθέστε 2 g ιωδιούχου καλίου (4.5) και αναμείξτε.

8.9. Με τη βοήθεια ενός διαλύματος θειοθειικού νατρίου 0,1 N (4.11), τιτλοδοτήστε το σχηματιζόμενο ιώδιο. Προς το τέλος της τιτλοδότησης, προσθέστε μερικές σταγόνες διαλύματος αμύλου (4.12) για δείκτη. Σημειώστε την ποσότητα του χρησιμοποιηθέντος θειοθειικού νατρίου (b).

9. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Υπολογίστε την περιεκτικότητα του δείγματος ή του υπολείμματος σε φαινολοσουλφονικό ψευδάργυρο επί τοις εκατό κατά μάζα με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% \text{ φαινολοσουλφονικό άλας του ψευδαργύρου} = \frac{(a - b) \times V_1 \times 0,00514 \times 100}{m \times V_2}$$

όπου:

a = η συνολική ποσότητα σε ml του προστεθέντος διαλύματος βρωμικού καλίου 0,1 N (8.7).

b = η ποσότητα σε ml του διαλύματος θειοθειικού νατρίου 0,1 N που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση (8.9).

m = η ποσότητα του προϊόντος ή του υπολείμματος που εξετάσθηκε (8.1) σε mg.

V_1 = ο όγκος σε ml του ληφθέντος διαλύματος σύμφωνα με το σημείο 8.2.

V_2 = ο όγκος σε ml του διηθήματος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση (8.4).

Παρατήρηση: Στην περίπτωση των αεροζόλ, το αποτέλεσμα των μετρήσεων σε % κατά βάρος του υπολείμματος (6) πρέπει να μετατραπεί σε ποσοστό επί τοις εκατό του αρχικού προϊόντος. Αυτή η μετατροπή γίνεται σύμφωνα με τους κανόνες δειγματοληψίας των αεροζόλ.

10. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

Για μια περιεκτικότητα περίπου 5 % φαινολοσουλφονικού ψευδαργύρου, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών που διενεργήθηκαν πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,5 %.

11. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σύμφωνα με τις διατάξεις της οδηγίας 76/768/ΕΟΚ περί καλλυντικών προϊόντων, τα πλύματα (lotions) προσώπου και τα αποσμητικά μπορούν να περιέχουν κατ' ανώτατο όριο 6 % κατά βάρος ρ-φαινολοσουλφονικού ψευδαργύρου (4-υδροξυβενζολοσουλφονικού ψευδαργύρου). Εξαιτίας της διατύπωσης αυτής, είναι αναγκαίο να καθορισθεί όχι μόνο η περιεκτικότητα σε φαινολοσουλφονικό οξύ, αλλά επίσης και η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο. Εάν πολλαπλασιαστεί με το συντελεστή 0,1588 η περιεκτικότητα σε φαινολοσουλφονικό ψευδάργυρο που υπολογίστηκε στο σημείο 9, λαμβάνεται η ελάχιστη περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο του προϊόντος επί τοις εκατό κατά βάρος, όπως προκύπτει από την καταμετρηθείσα περιεκτικότητα σε φαινολοσουλφονικό οξύ. Η πραγματική περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο, όπως μετράται με τις σταθμικές μεθόδους (ανατρέξτε στις σχετικές διατάξεις), μπορεί ωστόσο να είναι υψηλότερη, λόγω του ότι τα καλλυντικά προϊόντα μπορούν επίσης να περιέχουν χλωριούχο και θειικό ψευδάργυρο.

(¹) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 5725.

VIII. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΟΜΗ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Ὁ ἰωδιομετρικός προσδιορισμός τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου στά καλλυντικά εἶναι ἐφικτός, ἀπουσία κάθε ἄλλου παράγοντα ὀξειδώσεως πού ἀντιδρᾶ μέ τά ἰωδιοῦχα πρός σχηματισμό ἰωδίου. Πρίν, λοιπόν, ἐπιχειρηθεῖ ὁ ἰωδιομετρικός προσδιορισμός τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, πρέπει ἀπαραίτητα νά ἀνιχνευθοῦν καί νά πιστοποιηθοῦν οἱ ἄλλοι παράγοντες ὀξειδώσεως πού ἐνδεχομένως παρευρίσκονται. Ἡ πιστοποίηση αὐτή πραγματοποιεῖται μέ δύο χειρισμούς, ὁ πρῶτος ἀφορᾶ τά ὑπερθειικά, τά βρωμικά καί τό ὑπεροξείδιο τοῦ ὑδρογόνου, ὁ δεύτερος τό ὑπεροξείδιο τοῦ βαρίου.

Α. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΩΝ, ΤΩΝ ΒΡΩΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

1. ΑΡΧΗ

Τό ὑπερθειικό νάτριο, κάλιο καί ἀμμώνιο, τό βρωμικό κάλιο καί νάτριο καί τό ὑπεροξείδιο τοῦ ὑδρογόνου, ἀνεξάρτητα ἄν προέρχεται ἤ ὄχι ἀπό ὑπεροξείδιο τοῦ βαρίου, ἀνιχνεύονται μέ κατιοῦσα χρωματογραφία ἐπί χάρτου, μέ τή βοήθεια δύο διαλυτῶν ἀναπτύξεως.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Ὅλα τά ἀντιδραστήρια πρέπει νά εἶναι ἀναλυτικῆς καθαρότητας.

2.1. Ὑδατικά διαλύματα ἀναφορᾶς 0,5 % (m/v) τῶν ἀκολούθων ἐνώσεων:

2.1.1. ὑπερθειικό νάτριο

2.1.2. ὑπερθειικό κάλιο

2.1.3. ὑπερθειικό ἀμμώνιο

2.1.4. βρωμικό κάλιο

2.1.5. βρωμικό νάτριο

2.1.6. ὑπεροξείδιο τοῦ ὑδρογόνου

2.2. Διαλύτης ἀναπτύξεως Α, αἰθανόλη 80 % (v/v)

2.3. Διαλύτης ἀναπτύξεως Β, βενζόλιο-μεθανόλη-ἰσοαμυλική ἀλκοόλη — νερό (34-38-18-10 v)

2.4. Ἀντιδραστήριο Α, ὑδατικό διάλυμα ἰωδιούχου καλίου 10 % (m/v)

2.5. Ἀντιδραστήριο Β, ὑδατικό διάλυμα ἀμύλου 1 % (m/v)

2.6. Ἀντιδραστήριο Γ, ὑδροχλωρικό ὀξύ (m/m)

2.7. Ὑδροχλωρικό ὀξύ 4 Ν

3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.1. Χάρτης χρωματογραφίας (Whatman N° 3 καί N° 4 ἤ ἰσοδύναμος)

3.2. Μικροσιφώνιο ἑνός μl

3.3. Ὀγκομετρικές φιάλες τῶν 10 ml

3.4. Πτυχωτοί ἠθμοί

3.5. Συσκευή για κατιούσα χρωματογραφία επί χάρτου

4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

4.1. Προϊόντα διαλυτά στό νερό

Ἑτοιμάζονται δύο διαλύματα δείγματος, γιά διάλυση ἀντίστοιχα 1 καί 5 g τοῦ προϊόντος σέ 100 ml νεροῦ. Γιά τήν πραγματοποίηση τῆς χρωματογραφίας ἐπί χάρτου, πού περιγράφεται στό 5, χρησιμοποιείται 1 μl από καθένα από τα δύο αυτά διαλύματα.

4.2. Προϊόντα μερικῶς διαλυτά στό νερό

4.2.1. Ζυγίζονται 1 καί 5 g δείγματος, φέρονται σέ αἰώρηση σέ 50 ml νεροῦ, ὁ ὄγκος συμπληρώνεται ἀνά 100 ml καί ἀκολουθεῖ ἀνάμιξη. Διηθοῦνται τά δυο αἰωρήματα μέ πτυχωτό ἠθμό (3.4) καί χρησιμοποιεῖται 1 μl ἀπό καθένα ἀπό τά δυο διηθήματα γιά τήν πραγματοποίηση τῆς χρωματογραφίας ἐπί χάρτου, πού περιγράφεται στό 5.

4.2.2. Ἑτοιμάζονται δύο νέα αἰωρήματα ἀπό 1 καί 5 g δείγματος σέ 50 ml νεροῦ, ὀξινίζονται μέ ἀραιό ὑδροχλωρικό ὀξύ (2,7), ὁ ὄγκος τους συμπληρώνεται στά 100 ml μέ νερό καί ἀκολουθεῖ ἀνάμιξη. Διηθοῦνται τά αἰωρήματα μέ πτυχωτό ἠθμό (3.4) καί χρησιμοποιεῖται 1 μl ἀπό καθένα ἀπό τά δύο διηθήματα γιά τήν πραγματοποίηση τῆς χρωματογραφίας ἐπί χάρτου, που περιγράφεται στό 5.

4.3. Κρέμες

Ὁμοιογενοποιοῦνται χωριστά 5 καί 20 g προϊόντος σέ 100 ml νεροῦ, καί χρησιμοποιοῦνται τά προϊόντα τῆς διασπορᾶς γιά τήν πραγματοποίηση τῆς χρωματογραφίας ἐπί χάρτου, πού περιγράφεται στό 5.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. Μέσα σέ δύο θαλάμους, γιά κατιοῦσα χρωματογραφία ἐπί χάρτου, τοποθετεῖται ὁρισμένη ποσότητα τῶν διαλυτῶν ἀναπτύξεως Α (2.2) καί Β (2.3) καί κορένυνται οἱ θάλαμοι μέ τούς ἀτμούς τῶν διαλυτῶν τουλάχιστον ἐπί 24 ὧρες.

5.2. Σέ ταινία χάρτου γιά χρωματογραφία (Whatman No 3 ἤ ἰσοδύναμο) μήκους 40 cm καί πλάτους 20 cm (3.1.) ἤ ἄλλου κατάλληλου σχήματος, ἀποτίθεται σέ ἕκαστο σημεῖο ἐκκινήσεως 1 μl ἀπό ἕνα ἀπό τά διηθημένα διαλύματα δείγματος καί ἀναφορᾶς, πού ἔχουν παρασκευαστεῖ ὅπως ἀναφέρονται στά σημεῖα 4. καί 2.1, καί ἐξατμίζεται ὁ διαλύτης στόν ἀέρα.

5.3. Τοποθετεῖται ἡ ταινία (5.2) μέσα στό θάλαμο, πού ἔχει πληρωθεῖ μέ τό διαλύτη Α (5.1), καί ἀφήνεται τό χρωματογράφημα πρός ἀνάπτυξη, μέχρις ὅτου τό μέτωπο τοῦ διαλύτη διανύσει 35 cm (περίπου 15 ὧρες).

5.4. Ἐπαναλαμβάνονται οἱ χειρισμοί, πού περιγράφονται στά 5.2 καί 5.3, μέ χάρτη χρωματογραφίας (Whatman No 4 ἤ ἰσοδύναμο) (3.1) καί τό διαλύτη Β. Ἀφήνεται τό χρωματογράφημα πρός ἀνάπτυξη, μέχρις ὅτου ὁ διαλύτης ἀναπτύξεως διανύσει 35 cm (περίπου 5 ὧρες).

5.5. Ἔπειτα ἀπό τήν ἀνάπτυξη ἀποσύρονται οἱ ταινίες χάρτου ἀπό τούς θαλάμους καί ξηραίνονται στόν ἀέρα.

5.6. Ἐμφάνιση τῶν κηλίδων μέ ψεκασμό:

5.6.1. Μέ τό ἀντιδραστήριο Α (2.4) καί ἀμέσως μετά μέ τό ἀντιδραστήριο Β (2.5). Οἱ κηλίδες τῶν ὑπερθειικῶν ἐμφανίζονται πρῶτα στό χρωματογράφημα, ἀκολουθούμενες ἀπό τίς κηλίδες τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου. Οἱ κηλίδες αὐτές ἐπισημαίνονται μέ γραφίδα.

5.6.2. Μέ τό ἀντιδραστήριο Γ (2.6) στά χρωματογραφήματα πού λαμβάνονται στό 5.6.1. Ἐμφανίζονται κηλίδες τεφρο-κυανές, πού ὑποδηλώνουν τήν παρουσία βρωμικῶν.

5.7. Ὑπό τίς συνθῆκες πού ἀναφέρονται ἀνωτέρω, γιά τούς διαλύτες Α (2.2) καί Β (2.3), οἱ τιμές Rf τῶν διαλυμάτων ἀναφορᾶς (2.1) εἶναι οἱ ἀκόλουθες:

	Διαλύτης Α (2.2.)	*Διαλύτης Β (2.3)*
Ὑπερθειικό νάτριο	0,40	0,10
Ὑπερθειικό κάλιο	0,40	0,02 + 0,05
Ὑπερθειικό ἀμμώνιο	0,50	0,10 + 0,20
Βρωμικό νάτριο	0,40	0,20
Βρωμικό κάλιο	0,40	0,10 + 0,20
Ὑπεροξείδιο τοῦ ὑδρογόνου	0,80	0,80

Β. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΒΑΡΙΟΥ

1. ΑΡΧΗ

Ἡ παρουσία ὑπεροξειδίου τοῦ βαρίου καταδεικνύεται:

— ἀφενός μέ σχηματισμό ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, ἔπειτα ἀπό ὀξίνιση τοῦ δείγματος (Α, 4.2),

— ἀφετέρου μέ τήν πιστοποίηση ἰόντων βαρίου.

Ἀπουσία ὑπερθειικῶν (Α): Προστίθεται ἀραιό θειικό ὀξύ σέ ἕνα μέρος τοῦ διαλύματος τοῦ ὄξινου δείγματος (Β, 4.1), ὁπότε σχηματίζεται λευκό ἵζημα θειικοῦ βαρίου. Ἡ παρουσία ιόντων βαρίου μέσα στο διάλυμα δείγματος (Β.4.1) επιβεβαιώνεται με χρωματογραφία επί χάρτου, ὅπως ἀναφέρεται κατωτέρω στό 5.

Σέ περίπτωση ταυτόχρονης παρουσίας ὑπεροξειδίου τοῦ βαρίου καί ὑπερθειικῶν (Β, 4.2), έπειτα από αλκαλική τήξη του υπολείμματος του διαλύματος (Β.4.2) και διάλυση σε υδροχλωρικό οξύ, καταδεικνύεται η παρουσία ιόντων βαρίου με χρωματογραφία και/ή με καταβύθιση υπό μορφή θειϊκών.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

2.1. Μεθανόλη

2.2. Πυκνό ὑδροχλωρικό ὀξύ 36 % (m/m)

2.3. Ὑδροχλωρικό ὀξύ 6 Ν

2.4. Θειικό ὀξύ 4 Ν

2.5. Rhodizonate disodique

2.6. Χλωριοῦχο βάριο ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)

2.7. Ἄνυδρο ἀνθρακικό νάτριο

2.8. Ὑδατικό διάλυμα χλωριούχου βαρίου 1 % (m/v)

2.9. Διαλύτης ἀναπτύξεως, μεθανόλη — ὑδροχλωρικό ὀξύ πυκνότητας 36 % — νερό (80 + 10 + 10 v)

2.10. Ἀντιδραστήριο, ὑδατικό διάλυμα rhodizonate disodique 0,1 % (m/v) τό διάλυμα παρασκευάζεται μόλις πρίν ἀπό τή χρήση του

3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.1. Μικροσιφώνιο τῶν 5 μl

3.2. Χωνευτήρια ἀπό λευκόχρυσο

3.3. Ὀγκομετρικές φιάλες τῶν 100 ml

3.4. Χάρτης χρωματογραφίας (Schleicher καί Schüll 2043b ἤ ἰσοδύναμος). Τοποθετεῖται ἐπί μιά νύκτα μέσα στό θάλαμο χρωματογραφίας (Α, 3.5) πού περιέχει τό διαλύτη (Β, 2.9) καί ξηραίνεται

3.5. Πτυχωτοί ἠθμοί

3.6. Συνήθης συσκευή γιά ἀνιοῦσα χρωματογραφία ἐπί χάρτου.

4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

4.1. Προϊόντα πού δέν περιέχουν ὑπερθειικά

4.1.1. Ὁμοιογενοποιοῦνται ἤ διαλύονται 2 g τοῦ προϊόντος μέσα σέ 50 ml νεροῦ, καί μέ ὑδροχλωρικό ὀξύ (Β, 2.3) φέρεται τό PH τοῦ διαλύματος περίπου στό 1.

4.1.2. Μεταγγίζεται τό διάλυμα (αἰώρημα) μέσα σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 10 ml. Προστίθεται νερό μέχρι τῆς χαραγῆς καί τό σύνολο ἀναμιγνύεται. Τό διάλυμα αὐτό χρησιμοποιεῖται γιά νά πραγματοποιηθεῖ ἡ χρωματογραφία ἐπί χάρτου, πού περιγράφεται στό 5, καί γιά τήν ἀνίχνευση τοῦ βαρίου, μέ καθίζηση, ὡς θειικοῦ.

4.2. Προϊόντα πού περιέχουν ὑπερθειικά

4.2.1. Ὁμοιογενοποιοῦνται ἤ διαλύονται 2 g τοῦ προϊόντος σέ 10 ml νεροῦ καί διηθοῦνται.

4.2.2. Προστίθεται στό ξηρανθέν ὑπόλειμμα ἀνθρακικό νάτριο (Β, 2.7) στό 7 πλαίσιο ἕως 10 πλάσιο τοῦ βάρους του, ἀναμιγνύεται καί τήκεται τό μίγμα σέ χωνευτήριο στό λευκόχρυσο (Β, 3.2) ἐπί μισή ὥρα.

4.2.3. Ἀκολουθεῖ ψύξη στή θερμοκρασία περιβάλλοντος, καί τό προϊόν τῆς τήξεως φέρεται σέ αἰώρηση μέσα σέ 50 ml νεροῦ καί διηθεῖται (Β, 3.5).

4.2.4. Ἀκολουθεῖ διάλυση σέ ὑδροχλωρικό ὀξύ 6 N (B, 2.3.) καί ὁ ὄγκος φέρεται στά 10 ml μέ νερό. Τό διάλυμα αὐτό χρησιμοποιεῖται γιά τήν πραγματοποίηση τῆς χρωματογραφίας ἐπί χάρτου, πού περιγράφεται στό 5, καί γιά τήν ἀνίχνευση τοῦ βαρίου, μέ καθίζηση, ὡς θειικοῦ.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. Μέσα σέ θάλαμο, γιά ἀνιούσα χρωματογραφία ἐπί χάρτου, τοποθετεῖται ὁρισμένη ποσότητα διαλύτη (B, 2.9) καί κορένυται ὁ θάλαμος τουλάχιστον ἐπί 15 ὧρες.

5.2. Σέ φύλλο χάρτου χρωματογραφίας, ἐπεξεργασμένου προηγουμένως ὅπως ὑποδεικνύεται στό (B, 3.4), ἀποτίθενται ἀντίστοιχα σέ τρία σημεῖα ἐκκινήσεως, 5 μl ἀπό καθένα ἀπό τά παρασκευασμένα διαλύματα (B, 4.1.2) καί (B, 4.2.4), καί ἀπό τό διάλυμα ἀναφορᾶς (B, 2.8).

5.3. Ἐξατμίζεται ὁ διαλύτης στόν ἀέρα καί ἀφήνεται τό χρωματογράφημα νά ἀναπτυχθεῖ καθέτως, μέχρις ὅτου ὁ διαλύτης ἀναπτύξεως διατρέξει 30 cm.

5.4. Ἐξάγεται τό χρωματογράφημα ἀπό τό θάλαμο καί ξηραίνεται στόν ἀέρα.

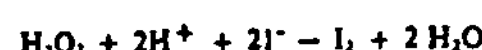
5.5. Οἱ κηλίδες στό χρωματογράφημα ἐμφανίζονται μέ ψεκασμό μέ τό ἀντιδραστήριο B, 2.10.

Ἐμφανίζονται παρουσία βαρίου, ἐρυθρές κηλίδες μέ R_f περίπου 0,10.

Γ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

1. ΑΡΧΗ

Ὁ ἰωδιομετρικός προσδιορισμός τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου βασίζεται στήν ἀκόλουθη ἀντίδραση:



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

Πρόκειται γιά μιά βραδεία ἀντίδραση, ἀλλά εἶναι δυνατό νά ἐπιταχυνθεῖ μέ προσθήκη μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου. Τό σχηματιζόμενο ἰώδιο, προσδιοριζόμενο μέ μεθόδους τιτλοδοτήσεως μέ διάλυμα θειοθειικοῦ νατρίου, ἐπιτρέπει τόν ὑπολογισμό τῆς περιεκτικότητας σέ ὑπεροξείδιο τοῦ ὑδρογόνου.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Ἡ περιεκτικότητα τοῦ δείγματος σέ ὑπεροξείδιο τοῦ ὑδρογόνου, προσδιοριζόμενη σύμφωνα με την παρούσα μέθοδο, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Ὅλα τά ἀντιδραστήρια πρέπει νά εἶναι ἀναλυτικῆς καθαρότητας.

3.1. Θειικό ὀξύ 2 N

3.2. Ἰωδιοῦχο κάλιο

3.3 Μολυβδαινικό ἀμμώνιο

3.4. Διάλυμα θειοθειικοῦ νατρίου 0,1 N

3.5. Διάλυμα ἰωδιούχου καλίου 10 % (m/v). Τό διάλυμα παρασκευάζεται μόλις πρίν ἀπό τή χρήση του.

3.6. Διάλυμα μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου 20 % (m/v)

3.7. Διάλυμα ἀμύλου 1 % (m/v)

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Ὑάλινα ποτήρια τῶν 100 ml

4.2. Προχοΐδα τῶν 50 ml

4.3. Ὀγκομετρικές φιάλες τῶν 250 ml

4.4. Ὀγκομετρικοί κύλινδροι τῶν 25 καί 100 ml

4.5. Βαθμολογημένα σιφώνια τῶν 10 ml

4.6. Κωνικές φιάλες τῶν 250 ml

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. Σέ ποτήρια τῶν 100 ml, ζυγίζεται ποσότητα (m γραμμάρια) τοῦ προϊόντος, πού ἀντιστοιχεῖ σέ 0,6 g περίπου ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου. Μεταφέρεται ποσοτικά σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 250 ml μέ τή βοήθεια μικρῆς ποσότητας νεροῦ, συμπληρώνεται μέχρι τῆς χαραγῆς μέ νερό καί ἀναμιγνύεται.

5.2. Μεταφέρονται μέ σιφώνιο, 10 ml τοῦ διαλύματος τοῦ δείγματος (5.1), σέ κωνική φιάλη τῶν 250 ml (4.6) καί προστίθενται διαδοχικά 100 ml θειικοῦ ὀξέος 2 N (3.1), 20 ml διαλύματος ἰωδιούχου καλίου (3.5) καί 3 σταγόνες διαλύματος μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου (3.6).

5.3. Τιτλοδοτεῖται ἀμέσως τό σχηματιζόμενο ἰώδιο μέ τή βοήθεια τοῦ διαλύματος τοῦ θειοθειικοῦ νατρίου 0,1 (3.4) καί, ἀκριβῶς πρίν ἀπό τήν προσέγγιση τοῦ ἰσοδύναμου σημείου, προστίθενται μερικά ml τοῦ διαλύματος τοῦ ἀμύλου, ὡς δείκτης. Σημειώνεται ἡ ποσότητα, σέ ml, τοῦ θειοθειικοῦ νατρίου 0,1 N πού χρησιμοποιήθηκε (V).

5.4. Σύμφωνα μέ τή διαδικασία πού ὑποδεικνύεται στά 5.2 καί 5.3 πραγματοποιεῖται λευκός προσδιορισμός, ἀντικαθιστώντας τά 10 ml διαλύματος τοῦ δείγματος μέ 10 ml νεροῦ. Σημειώνεται ἡ ποσότητα, σέ ml, τοῦ θειοθειικοῦ νατρίου 0,1 N πού χρησιμοποιήθηκε (Vo).

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα του προϊόντος σε υπεροξείδιο υδρογόνου επί τοις εκατό κατά μάζα (% m/m), σύμφωνα με τον τύπο:

$$\% \text{ ὑπεροξείδιο τοῦ ὑδρογόνου} = \frac{(V - Vo) \times 1{,}7008 \times 250 \times 100}{m \times 10 \times 1\,000}$$

$$= \frac{(V - Vo) \times 4{,}252}{m}$$

m = ἡ ποσότητα σέ γραμμάρια τοῦ ἐξεταζόμενου προϊόντος (5.1).

Vo = ἡ ποσότητα, σέ ml, τοῦ διαλύματος θειοθειικοῦ 0,1 N πού χρησιμοποιήθηκε γιά τό λευκό προσδιορισμό (5.4).

V = ἡ ποσότητα, σέ ml, τοῦ διαλύματος θειοθειικοῦ 0,1 N πού χρησιμοποιήθηκε κατά τήν τιτλοδότηση τοῦ διαλύματος τοῦ δείγματος (5.3).

7. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

Γιά περιεκτικότητα, σέ ὑπεροξείδιο τοῦ ὑδρογόνου, τῆς τάξεως τοῦ 6 % (m/m), ἡ διαφορά μεταξύ τῶν ἀποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμῶν, πού πραγματοποιήθηκαν στό ἴδιο δείγμα, δέν πρέπει να υπερβαίνει το 0,2% σε απόλυτη τιμή.

IX. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΗΜΙ-ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ ΣΤΙΣ ΤΡΙΧΟΒΑΦΕΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Ἡ μέθοδος αὐτή ἐπιτρέπει, στίς τριχοβαφές μέ μορφή κρέμας καί ὑγροῦ, τήν ἀνίχνευση καί τόν ἡμι-ποσοτικό προσδιορισμό τῶν ἀκολούθων οὐσιῶν:

Ὀνομασία τῶν οὐσιῶν	Σύμβολο
Διαμινοβενζόλια	
1-2-διαμινοβενζόλιο (ο-φαινυλενοδιαμίνη)	(OPD)
1-3-διαμινοβενζόλιο (μ-φαινυλενοδιαμίνη)	(MPD)
1-4-διαμινοβενζόλιο (π-φαινυλενοδιαμίνη)	(PPD)
Διαμινοτολουόλια	
3-4-διαμινοτολουόλιο (ο-τολουυλενοδιαμίνη)	(OTD)
2-4-διαμινοτολουόλιο (μ-τολουυλενοδιαμίνη)	(MTD)
2-5-διαμινοτολουόλιο (π-τολουυλενοδιαμίνη)	(PTD)
Διαμινοφαινόλες	
2-4-διαμινοφαινόλη	(DAP)
Ὑδροκινόνη	
1-4-διυδροξυβενζόλιο	(H)
α-ναφθόλη	(αN)
Πυρογαλλόλη	
1-2-3-τριυδροξυβενζόλιο	(P)
Ρεζορκίνη	
1-3-διυδροξυβενζόλιο	(R)

2. ΑΡΧΗ

Οἱ χρωστικές ὀξειδώσεως ἐκχυλίζονται, σέ PH 10, ἀπό τίς βαφές μέ μορφή κρέμας ἤ ὑγροῦ μέ τή βοήθεια αἰθανόλης 96 % καί ἀνιχνεύονται μέ μονοδιάστατη (5) ἤ/καί δισδιάστατη (6) χρωματογραφία λεπτῆς στοιβάδας.

Προκειμένου νά πραγματοποιηθεῖ ὁ ἡμιποσοτικός προσδιορισμός τῶν οὐσιῶν, συγκρίνεται ἡ χρωματογραφική εἰκόνα τῶν δειγμάτων, πού λαμβάνεται μέ τέσσαρα συστήματα ἀναπτύξεως, πρός ἐκείνη τῶν διαλυμάτων τῶν προϊόντων ἀναφορᾶς πού ἔχουν ὑποβληθεῖ σέ χρωματογραφία.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Ὅλα τά ἀντιδραστήρια πρέπει νά εἶναι ἀναλυτικῆς καθαρότητας.

3.1. Ἀπόλυτη αἰθανόλη

3.2. Ἀκετόνη

3.3. Αἰθανόλη 96 % (v/v)

3.4. Ἀμμωνία 25 % (d_4^{20} = 0,91)

3.5. L (+) ἀσκορβικό ὀξύ

3.6. Χλωροφόρμιο

3.7. Κυκλοεξάνιο

3.8. Ἄζωτο

3.9. Τολουόλιο

3.10. Βενζόλιο

3.11. 1-βουτανόλη

3.12. 2-βουτανόλη

3.13. Ὑποφωσφορῶδες ὀξύ 50 %

3.14. Ἀντιδραστήριο διαζωνιακό:

δύναται νά χρησιμοποιεῖται:

— εἴτε τό 4 νιτρο-1-βενζυλο-διαζωνιακό ἅλας σταθεροποιημένο ἀπό ἰόν σουλφονωμένου χλωροβενζολίου π.χ. (ἐρυθρό 2 JN Francolor ἤ ἰσοδύναμο),

— εἴτε τό 2-χλωρο-4-νιτρο-1βενζολο-διαζωνιακό ἅλας σταθεροποιημένο ἀπό τό ναφθαλενο-βενζοϊκό ἰόν π.χ. (NNCD ἀντιδραστηριο — Ref No 74150 FLUKA ἤ ἰσοδύναμο).

3.15 Νιτρικός ἄργυρος

3.16. Π-διμεθυλαμινοβενζαλδεΰδη

(¹) Σύμφωνα μέ τό πρότυπο ISO 5 725.

3.17. 2-5 διμεθυλοφαινόλη

3.18. Χλωριοῦχος σίδηρος (ΙΙΙ) 6 H_2O

3.19. Ὑδροχλωρικό ὀξύ 10 % m/v

3.20. Οὐσίες ἀναφορᾶς

Οἱ οὐσίες ἀναφορᾶς εἶναι ἐκεῖνες πού ὑποδεικνύονται στήν παράγραφο 1. «ἀντικείμενο καί πεδίο ἐφαρμογῆς».

Στήν περίπτωση ἀμινοπαραγώγων, ἡ οὐσία ἀναφορᾶς πρέπει νά συνίσταται ἀποκλειστικά ἀπό τήν ὑδροχλωρική μορφή (μόνο ἤ δι-) ἤ ἀπό τή μορφή βάσεως.

3.21. **Διαλύματα ἀναφορᾶς 0,5 % (m/v)**

Παρασκευάζεται διάλυμα 0,5 % (m/v) ἀπό κάθε μιά ἀπό τίς οὐσίες ἀναφορᾶς (3.20).

Ζυγίζονται 50 g + 1 mg οὐσίας ἀναφορᾶς σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 10 ml.

Προστίθενται 5 ml αἰθανόλης 96 % (3.3).

Προστίθενται 250 mg ἀσκορβικοῦ ὀξέος (3.5).

Καθίσταται αλκαλικό με το αμμωνικό διάλυμα (3.4) μέχρι pH 10.

Συμπληρώνεται στά 10 ml μέ αἰθανόλη 96 % καί ἀναμιγνύεται.

Τά διαλύματα μποροῦν νά διατηρηθοῦν ἐπί μιά ἑβδομάδα σέ δροσερό μερός, προστατευμένα ἀπό τό φῶς.

Σέ ὁρισμένες περιπτώσεις, κατά τήν προσθήκη τοῦ ἀσκορβικοῦ ὀξέος καί τῆς ἀμμωνίας, εἶναι δυνατό να παραχθεί ίζημα. Πρέπει, τότε, να αφεθεί προς καθίζηση πριν γίνει ανάληψη.

3.22. Διαλύτης ἀναπτύξεως

3.22.1. Ἀκετόνη — χλωροφόρμιο — τολουόλιο: 35-25-40 (v/v)

3.22.2. Χλωροφόρμιο — κυκλοεξάνιο — ἀπόλυτη αἰθανόλη — ἀμμωνία 25 % 80-10-10-1 (v/v)

3.22.3. Βενζόλιο — δευτεροταγής βουτανόλη — νερό: 50-25-25 (v/v). Ἀναδεύεται καλά τό μίγμα καί λαμβάνεται η υπερκείμενη φάση έπειτα από καθίζηση στη θερμοκρασία του εργαστηρίου (μεταξύ 20 καί 25 °C).

3.22.4. 1-βουτανόλη — χλωροφόρμιο καί ἀντιδραστήριο Μ: 7-70-23 (v/v). Ἀφήνεται νά κατασταλάξει προσεκτικά στούς 20—25 °C καί παραλαμβάνεται ἡ ὑποκείμενη φάση.

Παρασκευή τοῦ ἀντιδραστηρίου Μ

NH_4OH 25 % (v/v) (3.4)	24 όγκος
Ὑποφωσφορῶδες ὀξύ 50 % (3.13)	1 ὄγκος
H_2O	75 ὄγκος

Παρατήρηση

Οἱ διαλύτες ἀναπτύξεως, πού περιέχουν ἀμμωνία, πρέπει να ἀναδεύονται καλα μόλις πρίν ἀπό τή χρήση.

3.23. Ἐμφανιστές

3.23.1. *Ἀντιδραστήριο διαζωνιακό*

Παρασκευάζεται ὑδατικό διάλυμα 5 % (m/v) τοῦ ἀντιδραστηρίου (3.14) πού ἔχει ἐπιλεγεῖ. Τό διάλυμα αὐτό ἑτοιμάζεται τή στιγμή πού θά χρησιμοποιηθεῖ.

3.23.2. *Ἀντιδραστήριο Ehrlich*

Διαλύονται 2 g π-διμεθυλαμινοβενζαλδεΰδης (3.16) σέ 100 ml ὑδατικοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 10 % (m/v) (3.19).

3.23.3. *2-5 διμεθυλοφαινόλη-χλωριοῦχος σίδηρος (ΙΙΙ) $6H_2O$*

Διάλυμα 1:

διαλύεται 1 g διμεθυλοφαινόλης (3.17) σέ 100 ml αἰθανόλης 96 % (3.3)

Διάλυμα 2:

διαλύονται 4 g χλωριούχου σιδήρου (ΙΙΙ) $6H_2O$ (3.18) σέ 100 ml αἰθανόλης 96 % (3.3)

Κατά τή διάρκεια τῆς ἐμφανίσεως ψεκάζεται χωριστά πρῶτα τό διάλυμα 1, ἔπειτα τό διάλυμα 2.

3.23.4. *Ἀμμωνιακός νιτρικός ἄργυρος*

Σέ ὑδατικό διάλυμα 5 % (m/v) νιτρικοῦ ἀργύρου (3.15) προστίθεται ἀμμωνία 25 % (3.4) μέχρι διαλύσεως τοῦ ἰζήματος.

Τό ἀντιδραστήριο αὐτό παρασκευάζεται τή στιγμή τῆς χρησιμοποιήσεώς του. Δέν διατηρεῖται.

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Ἐξοπλισμός ἐργαστηρίου γιά χρωματογραφία λεπτῆς στοιβάδας.

4.1.1. Περίβλημα ἀπό πλαστικό ἤ γυαλί πού ἐπιτρέπει τή διατήρηση τῆς πλάκας χρωματογραφίας σέ ἀτμόσφαιρα ἀζώτου κατά τή διάρκεια τῆς ἀποθέσεως καί μέχρι τήν ἀνάπτυξη. Ἡ προφύλαξη αὐτή είναι αναγκαία, λαμβανομένης υπόψη της μεγάλης αναγωγικής ικανότητας ορισμένων χρωστικών.

4.1.2. Σύριγγα τῶν 10 μl, βαθμολογημένη ἀνά 0,2 μl μέ βελόνα εὐθέως τμήματος ἤ καλύτερα «repeating dispenser», 50 μl, προσαρμοσμένη σέ διάταξη ὥστε νά εἶναι δυνατή ἡ διατήρηση τῆς πλάκας ὑπό ἄζωτο.

4.1.3. Λεπτές στοιβάδες διοξειδίου τοῦ πυριτίου ἕτοιμες γιά χρήση, πάχους 0,25 mm διαστάσεων 20 × 20 cm (Macherey καί Nagel Silice G-HR ἤ ἰσοδύναμες).

4.2. Φυγόκεντρος 4 000 στροφῶν /min.

4.3. Σωλῆνες φυγοκέντρου τῶν 10 ml κλειόμενοι μέ ἑλικωτό βύσμα.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. **Ἐπεξεργασία τῶν δειγμάτων**

Κατά τό ἄνοιγμα τοῦ σωλῆνα ἀπορρίπτονται τά δύο ἤ τρία πρῶτα cm κρέμας.

Σέ σωλῆνα φυγοκέντρου (4.3), στόν ὁποῖο προηγουμένως διαβιβάστηκε ἄζωτο, εἰσάγονται:

300 mg ἀσκορβικοῦ ὀξέος

3 g κρέμας ή 3 g ομογενοποιημένου υγρού.

Προστίθενται μερικές σταγόνες ἀμμωνίας (3.4), ἄν τό pH εἶναι κατώτερο τοῦ 10, καί ὁ ὄγκος συμπληρώνεται στά 10 ml μέ αἰθανόλη 96 % (3.3).

Ομογενοποιείται το όλο υπό άζωτο, πωματίζεται, και έπειτα φυγοκεντρείται στις 4.000 στροφές/mn ἐπί 10 λεπτά.

Χρησιμοποιεῖται τό διάλυμα πού ἐπιπλέει.

5.2. Χρωματογραφία

5.2.1. *Ἀπόθεση*

Ἀποτίθεται ὑπό ἄζωτο, σέ πλάκα διοξειδίου τοῦ πυριτίου (4.1.3) καί σέ 9 σημεῖα ἐκκινήσεως, 1 μl ἀπό καθένα ἀπό τά 11 διαλύματα ἀναφορᾶς.

Αὐτά τά διαλύματα ἀναφορᾶς κατανέμονται ὡς ἑξῆς:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
R	P	H	PPD	DAP	PTD	OPD	OTD	MPD
MTD	aN							

Ἐξάλλου ἀποτίθενται, σέ κάθε ἕνα ἀπό τά σημεῖα 10 καί 11, 2 ml τῶν διαλυμάτων δειγμάτων πού λαμβάνονται ὅπως περιγράφεται στό 5.1.

Ἡ πλάκα διατηρεῖται ὑπό ἄζωτο, μέχρις ὅτου ὑποβληθεῖ σέ ἀνάπτυξη.

5.2.2. *Ἀνάπτυξη*

Εἰσάγεται ἡ πλάκα σέ θάλαμο, στόν ὁποῖο προηγουμένως διαβιβάστηκε ἄζωτο καί εἶναι κορεσμένος μέ ἕναν ἀπό τούς 4 κατάλληλους διαλύτες (3.22), καί ἀφήνεται πρός ἀνάπτυξη, σέ θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 ἕως 25 °C) καί στό σκότος, μέχρις ὅτου τό μέτωπο τοῦ διαλύτη διανύσει περίπου 15 cm ἀπό τή γραμμή ἐκκινήσεως.

Ἐξάγεται ἡ πλάκα καί ξηραίνεται, ὑπό ἄζωτο, σέ θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5.2.3. *Ἐμφάνιση*

Ψεκάζεται ἀμέσως ἡ πλάκα μέ ἕναν ἀπό τούς 4 ἐμφανιστές πού παρατίθενται στό 3.23.

5.2.4. *Ἀνίχνευση*

Συγκρίνονται τά Rf, καί οἱ ληφθέντες χρωματισμοί γιά τό δεῖγμα, μέ ἐκεῖνα τῶν ἀποτεθειμένων οὐσιῶν ἀναφορᾶς. Ὁ πίνακας 1 δείνει ἐνδεικτικά τά Rf καί τούς ληφθέντες χρωματισμούς, γιά κάθε οὐσία ἀναφορᾶς, σέ σχέση μέ τό διαλύτη ἀναπτύξεως καί τούς ἐμφανιστές. Σέ περίπτωση ἀμφίβολης ἀνίχνευσης, εἶναι δυνατό μερικές φορές νά ὑπάρξει ἐπιβεβαίωση προσθέτοντας στό δεῖγμα τήν ἀντίστοιχη οὐσία ἀναφορᾶς.

5.2.5. *Ἡμι-ποσοτικός προσδιορισμός*

Συγκρίνεται ὀπτικά ἡ ἔνταση τῶν κηλίδων, πού ἀντιστοιχεῖ σέ κάθε ἀνιχνευμένη οὐσία κατά τό 5.2.4 μέ πρότυπη σειρά γνωστῆς καί κατάλληλης συγκεντρώσεως, πού λαμβάνεται ἀπό τήν ἀντίστοιχη οὐσία ἀναφορᾶς.

Ὅταν ἡ συγκέντρωση τοῦ συστατικοῦ τοῦ διαλύματος εἶναι πολύ ὑψηλή, ἀραιοῦται τό πρός ἀπόθεση διάλυμα καί διεξάγεται νέος προσδιορισμός.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Τιμές Rf καί χρωματισμοί πού λαμβάνονται ἀμέσως μετά τήν ἐμφάνιση

Προϊόντα ἀναφορᾶς (3.20)	Διαλύτες ἀναπτύξεως				Ἐμφανιστές			
	Rf				Χρωματισμοί			
	3.22.1	3.22.2	3.22.3	3.22.4	Ἀντιδραστήριο διαζωνιακό (3.23.1)	Ἀντιδραστήριο Ehrlich (3.23.2)	Ἀντιδραστήριο διμεθυλοφαινόλης (3.23.3)	Ἀντιδραστήριο νιτρικοῦ ἀργύρου (3.23.4)
OPD	0,62	0,60	0,30	0,57	καστανό ἀσθενές	—	—	καστανό ἀσθενές
MPD	0,40	0,60	0,47	0,48	καστανοϊῶδες *	κίτρινο	καστανό ἀσθενές	καστανό ἀσθενές
PPD	0,20	0,50	0,30	0,48	καστανό	ερυθρό έντονο *	ἰῶδες	τεφρό
OTD	0,60	0,60	0,53	0,60	καστανό *	πορτοκαλί ἀσθενές	καστανό ἀσθενές	καστανό-τεφρό
MTD	0,40	0,67	0,45	0,60	καστανέρυθρο *	κίτρινο	καστανό	μαῦρο
PTD	0,33	0,65	0,37	0,70	καστανό	πορτοκαλί	ἰῶδες *	τεφρό
DAP	0,07	—	0	0,05	καστανό *	πορτοκαλί	ἰῶδες	καστανό
H	0,50	0,35	0,80	0,20	—	πορτοκαλί	ἰῶδες	μαῦρο *
aN	0,90	0,80	0,90	0,75	καστανοπορτοκαλί	—	ἰῶδες *	μαῦρο
P	0,37	—	0,67	0,05	καστανό	ἰῶδες, πολύ ἀσθενές	καστανό πολύ ἀσθενές	καστανό *
R	0,50	0,37	0,80	0,17	πορτοκαλί *	ἰῶδες ἀσθενές	καστανό πολύ ἀσθενές	καστανό ἀσθενές

Σημειώσεις: 1. Ἡ OPD ἐμφανίζεται ἀσθενῶς, ὁ διαλύτης (3.22.3) πρέπει νά χρησιμοποιεῖται γιά σαφή διαχωρισμό της ἀπό τήν OTD.

2. * Ὑποδηλώνει τήν καλύτερη ἐμφάνιση.

6. ΕΞΕΤΑΣΗ ΜΕ ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΛΕΠΤΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ

Γιά τή δισδιάστατη χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας, πού περιγράφεται κατωτέρω, άπαιτοῦνται τά ἀκόλουθα ἀντιδραστήρια:

6.1. Οὐσίες καί διαλύματα ἀναφορᾶς

6.1.1. β-ναφθόλη (β-N)

6.1.2. 2-ἀμινοφαινόλη (DAP)

6.1.3. 3-ἀμινοφαινόλη (MAP)

6.1.4. 4-ἀμινοφαινόλη (PAP)

6.1.5. 2-νιτρο-π-φαινυλενοδιαμίνη (2 NPPD)

6.1.6. 4-νιτρο-ο-φαινυλενοδιαμίνη (4 NOPD)

Ἑτοιμάζεται διάλυμα 0,5 % (m/v) ἀπό κάθε μιά ἀπό τίς ἐπί πλέον οὐσίες ἀναφορᾶς, ὅπως ὑποδεικνύεται στό 3.2.1

6.2. Διαλύτης ἀναπτύξεως

6.2.1. Ὀξεικό αἰθύλιο-κυκλοεξάνιο-ἀμμωνία 25 % (65-35-0,5 V)

6.3. Ἐμφανιστής

Σέ θάλαμο ἀναπτύξεως, γιά χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας, τοποθετεῖται ὑάλινο δοχεῖο. Μέσα στό δοχεῖο τοποθετοῦνται περίπου 2 g κρυσταλλικοῦ ἰωδίου καί κλείνεται ὁ θάλαμος.

6.4. Χρωματογραφία

6.4.1. Χαράσσονται δύο γραμμές, ὅπως ὑποδεικνύεται στό σχῆμα 1 ἐπί τῆς ἀπορροφητικῆς στοιβάδας πλάκας χρωματογραφίας λεπτῆς στοιβάδας (4 1.3).

6.4.2. Αποτίθενται, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, στο σημείο εκκινήσεως 1 (σχήμα 1), 1 έως 4 μl εκχυλίσματος (5.1). Η ποσότητα εξαρτάται από την ένταση των κηλίδων, που λαμβάνονται στο χρωματογράφημα (5.2).

6.4.3. Ἀποτίθενται, διανεμημένες μεταξύ τῶν σημείων 2 καί 3 (σχῆμα 1) οἱ χρωστικές ὀξειδώσεως πού ἀνιχνεύθηκαν (ἤ θεωρεῖται ὅτι ἀνιχνεύθηκαν) στό 5.2. Ἀπόσταση μεταξύ τῶν σημείων: 1,5 cm. Ἀποτίθενται 2 μl ἀπό καθένα ἀπό τά διαλύματα ἀναφορᾶς, ἐξαιρέσει τῆς DAP, από την οποία πρέπει να αποτεθούν 6 μl. Οι χειρισμοί διεξάγονται υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

6.4.4. Ἐπαναλαμβάνονται οἱ χειρισμοί, πού περιγράφονται στό 6.4.3 γιά τά σημεῖα ἐκκινήσεως 4 και 5 (σχήμα 1), και η πλάκα διατηρείται υπό ατμόσφαιρα αζώτου μέχρι τη χρωματογραφία.

6.4.5. Σέ θάλαμο χρωματογραφίας διαβιβάζεται ἄζωτο καί εἰσάγεται κατάλληλη ποσότητα διαλύτη ἀναπτύξεως 3.22.2. Ἡ πλάκα (6.4.4) τοποθετεῖται μέσα στό θάλαμο καί ὑποβάλλεται σέ χρωματογραφία, κατά τήν πρώτη κατεύθυνση ἐκλούσεως (σχῆμα 1), στό σκότος. Ἡ χρωματογραφία διαρκεῖ μέχρις ὅτου τό μέτωπο τοῦ διαλύτη διανύσει τουλάχιστον 13 cm.

6.4.6. Ἡ πλάκα ἐξάγεται ἀπό τόν ἐν λόγω θάλαμο καί τοποθετεῖται στό θάλαμο (4.1), ἀπό τόν ὁποῖο προηγουμένως ἔχει διέλθει ρεῦμα ἀζώτου γιά νά ἐξατμιστοῦν τά ὑπολείμματα διαλύτη (τουλάχιστον ἐπί 60 λεπτά).

6.4.7. Μέ βαθμολογημένο σιφώνιο εἰσάγεται κατάλληλη ποσότητα τοῦ διαλύτη 6.2.1 σέ θάλαμο, στόν ὁποῖο ἔχει διοχετευθεῖ ἄζωτο. Στό θάλαμο αὐτό τοποθετεῖται ἡ πλάκα στραμμένη κατά 90° σέ σχέση μέ τήν πρώτη κατεύθυνση ἐκλούσεως (6.4.6), καί ὑποβάλλεται σέ χρωματογραφία κατά τή δεύτερη κατεύθυνση, στό σκότος, μέχρις ὅτου τό μέτωπο τοῦ διαλύτη ἐγγίσει τή γραμμή πού εἶναι χαραγμένη ἐπί τῆς ἀπορροφητικῆς στοιβάδας. Ἐξάγεται ἡ πλάκα ἀπό τό θάλαμο καί ἐξατμίζεται ὁ διαλύτης στόν ἀέρα.

6.4.8. Ἐκτίθεται ἡ πλάκα ἐπί 10 λεπτά μέσα στό θάλαμο χρωματογραφίας μέ τούς ἀτμούς ἰωδίου (6.3) καί ἑρμηνεύεται τό δισδιάστατο χρωματογράφημα βάσει τῶν οὐσιῶν ἀναφορᾶς, πού ὑποβλήθηκαν ταυτόχρονα σέ χρωματογραφία (πίνακας II).

Παρατήρηση

Γιά νά ἐπιτευχθεῖ ὁ μέγιστος χρωματισμός τῶν κηλίδων, τό χρωματογράφημα μετά ἀπό τήν ἐμφάνιση ἀφήνεται στόν ἀέρα ἐπί μισή ὥρα.

6.4.9. Ἡ παρουσία τῶν χρωστικῶν ὀξειδώσεως, πού παρατηρήθηκε στό 6.4.8, μπορεῖ νά ἐπιβεβαιωθεῖ κατά τρόπο ἀναμφισβήτητο μέ ἐπανάληψη τῶν χειρισμῶν, πού περιγράφονται στά 6.4.1 μέχρις 6.4.8 περιλαμβανομένου, φροντίζοντας νά προστεθεῖ στό σημεῖο ἐκκινήσεως 1, κοντά στήν ποσότητα ἐκχυλίσματος πού ὁρίζεται στό 6.4.2, 1 μl τῶν οὐσιῶν ἀναφορᾶς πού ἀνιχνεύθηκαν στό 6.4.8.

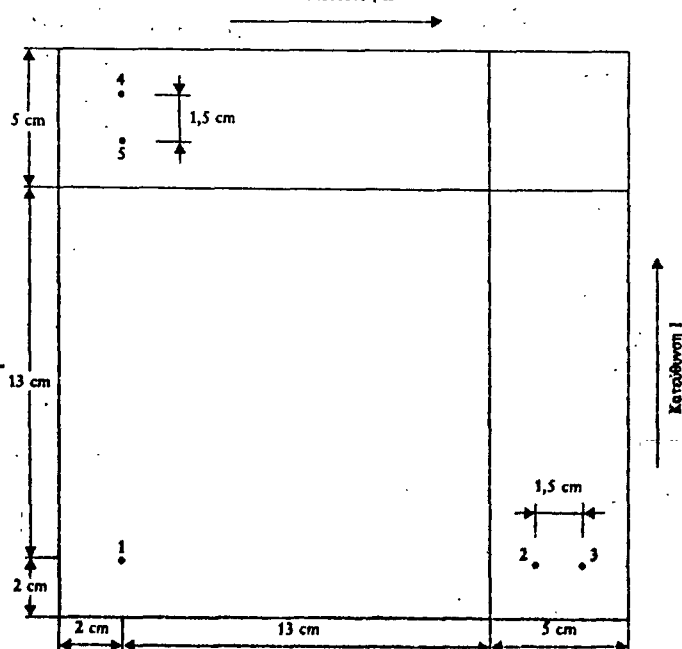
Ἄν δέν ἀνευρεθεῖ καμιά ἄλλη κηλίδα ἡ ἑρμηνεία τοῦ ἀρχικοῦ χρωματογραφήματος εἶναι σωστή.

ΠΙΝΑΚΑΣ II

Χρωματισμός τῶν οὐσιῶν ἀναφορᾶς ἔπειτα ἀπό χρωματογραφία καί ἐμφάνιση μέ ἀτμούς ἰωδίου

Οὐσίες ἀναφορᾶς	Χρωματισμός ἔπειτα ἀπό ἐμφάνιση μέ ἀτμούς ἰωδίου
R	πολύ ἀνοικτό καστανό
P	καστανό
α-N	ἰῶδες
β-N	ἀνοικτό καστανό
H	ἰῶδες-καστανό
MPD	κίτρινο-καστανό
PPD	ἰῶδες-καστανό
MTD	καστανό σκοῦρο
PTD	κίτρινο-καστανό
DAP	καστανό σκοῦρο
AOP	πορτοκαλί
MAP	κίτρινο-καστανό
PAP	ἰῶδες-καστανό
2-NPPD	καστανό
4-NOPD	πορτοκαλί

Σχῆμα 1



X. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΝΙΤΡΩΔΩΝ

A. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Ἡ μέθοδος αὐτή ἐνδείκνυται γιά τήν ἀνίχνευση τῶν νιτρωδῶν στά καλλυντικά. Ἐφαρμόζεται ἰδίως στίς κρέμες, τά προϊόντα σέ μορφή πάστας καί στίς ὀδοντόκρεμες.

2. ΑΡΧΗ

Ὁ χαρακτηρισμός τῶν νιτρωδῶν πραγματοποιεῖται μέ τή βοήθεια τῆς φαινυλοδραζόνης τῆς 2-ἀμινοβενζαλδεΰδης.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Ὅλα τά ἀντιδραστήρια πρέπει νά εἶναι ἀναλυτικῆς καθαρότητας.

3.1. Ἀραιό θειικό ὀξύ: ἀραιώνονται 2 ml πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος (d_4^{20} = 1,84) σέ 11 ml ἀπεσταγμένου νεροῦ.

3.2. Ἀραιό ὑδροχλωρικό ὀξύ: ἀραιώνεται 1 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (d_4^{20} = 1,19) σέ 11 ml ἀπεσταγμένου νεροῦ.

3.3. Μεθανόλη

3.4. Διάλυμα φαινυλυδραζόνης τῆς 2-ἀμινοβενζαλδεΰδης (ἀντιδραστήριο Nitrine ®) σέ μεθανόλη.

Ζυγίζονται 2 g Nitrine ® καί εἰσάγονται σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 100 ml. Προστίθενται, σέ σταγόνες 4 ml ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (3.2) καί ἀκολουθεῖ ἀνάδευση. Συμπληρώνεται ὁ ὄγκος μέ μεθανόλη καί ἀκολουθεῖ ἀνάμιξη μέχρις ὅτου τό διάλυμα καταστεῖ τελείως διαυγές. Τό διάλυμα διατηρεῖται σέ φιάλη, καστανῆς ὑάλου (4.3)

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Ποτήρια τῶν 50 ml

4.2. Ὀγκομετρική φιάλη τῶν 100 ml

4.3. Φιάλη καστανῆς ὑάλου τῶν 125 ml

4.4. Ὑάλινες πλάκες τῶν 10 × 10 cm

4.5. Σπάτουλα ἀπό πλαστική ὕλη

4.6. Διηθητικός χάρτης τῶν 10 × 10 cm

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. Μέρος τοῦ πρός ἐξέταση δείγματος κατανέμεται ὁμοιόμορφα πάνω στήν ὑάλινη πλάκα (4.4), σέ τρόπο ὥστε τό πάχος τῆς στοιβάδας νά μήν ὑπερβαίνει τό 1 cm.

5.2. Φύλλο διηθητικοῦ χάρτου ἐμβαπτίζεται σέ ἀπεσταγμένο νερό (4.6) καί ἀποτίθεται κατάλληλα πάνω στό δεῖγμα, μέ τή βοήθεια τῆς σπάτουλας (4.5).

5.3. Ἔπειτα ἀπό 1 min περίπου, προστίθενται στό κέντρο τοῦ διηθητικοῦ χάρτου:

— 2 σταγόνες ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος (3.1), καί κατόπιν

— 2 σταγόνες τοῦ διαλύματος Nitrine (3.4).

5.4. Μετά ἀπό 5 ἕως 10 sec, ἀνασύρεται ὁ διηθητικός χάρτης καί ἐξετάζεται στό διάχυτο φῶς. Ἐρυθρωπόδης χρωματισμός καταδεικνύει τήν παρουσία νιτρωδῶν.

Ὅταν ἡ περιεκτικότητα σέ νιτρώδη εἶναι χαμηλή, ὁ ἰώδης χρωματισμός μετατρέπεται σέ κίτρινο, σέ διάστημα 5 ἕως 15 sec. Σέ περίπτωση μεγαλυτέρων ποσοτήτων νιτρωδῶν ἡ μετατροπή αὐτή ἐπέρχεται μόνον ἔπειτα ἀπό 1 ἕως 2 λεπτά.

6. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ:

Ἡ ἔνταση τοῦ ἰώδους χρωματισμοῦ, καθώς καί ἡ διάρκεια τῆς μετατροπῆς σέ κίτρινο, μπορεῖ νά παρέχει ἔνδειξη γιά τήν περιεκτικότητα τοῦ δείγματος σέ νιτρώδη.

Β. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Ἡ μέθοδος, πού περιγράφεται κατωτέρω, ἔχει προσαρμοστεῖ γιά τόν προσδιορισμό τῶν νιτρωδῶν στά καλλυντικά.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρώδη, που προσδιορίζεται με την παρούσα μέθοδο εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα ως νιτρώδες νάτριο.

3. ΑΡΧΗ

Ἔπειτα ἀπό διάλυση καί διαύγαση τοῦ δείγματος, πραγματοποιεῖται χρωματομετρική ἀντίδραση μέ τήν N (α-ναφθυλ-αιθυλενο-διαμίνη) καί ἡ ἔνταση τοῦ χρωματισμοῦ πού λαμβάνεται μετρᾶται στά 538 nm.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Ὅλα τά ἀντιδραστήρια πρέπει νά εἶναι ἀναλυτικῆς καθαρότητας.

4.1. Ἀντιδραστήρια διαυγάσεως (τά ἀντιδραστήρια αὐτά δέν δύνανται νά χρησιμοποιοῦνται περισσότερο ἀπό μιά ἑβδομάδα μετά τήν παρασκευή τους).

4.1.1. Ἀντιδραστήριο I (Carrez I): διαλύονται σέ ἀπεσταγμένο νερό 106 g σιδηροκυανιούχου καλίου $K_4Fe(CN)_6 3H_2O$ καί ὁ ὄγκος συμπληρώνεται στά 1 000 ml.

4.1.2. Αντιδραστήριο II (Carrez II): διαλύονται σε απεσταγμένο νερό 219,5 g οξικού ψευδαργύρου Zn $(CH_3COO)_2$ $2H_2O$ και 30 ml κρυσταλλικού οξικού οξέος και ο όγκος συμπληρώνεται στα 1 000 ml.

4.2. Διάλυμα νιτρώδους νατρίου: σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 1 000 ml, διαλύονται 0,500 g νιτρώδους νατρίου σέ ἀπεσταγμένο νερό, καί συμπληρώνεται ὁ ὄγκος μέχρι τῆς χαραγῆς. Ἀραιώνονται 10,0 ml ἀπό τό μητρικό αὐτό διάλυμα, σε ὄγκο 500 ml. 1 ml τοῦ τελευταίου αὐτοῦ διαλύματος = 10 μg $NaNO_2$.

4.3. Κανονικό διάλυμα ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου.

4.4 Διάλυμα 0,2 % ὑδροχλωρικοῦ σουλφανιλαμιδίου: διαλύονται 2 g σουλφανιλαμιδίου σέ 800 ml νεροῦ, ὑπό θέρμανση. Ψύχονται καί προστίθενται 100 ml πυκνοῦ HCl ὑπό ἀνάδευση. Συμπλήρωση τοῦ ὄγκου στά 1 000 ml.

4.5. Ὑδροχλωρικό ὀξύ 5 N.

4.6. Ἀντιδραστήριο N-(α-ναφθυλίου): τό διάλυμα αὐτό παρασκευάζεται τήν ἡμέρα τῆς χρησιμοποιήσεώς του.

Διαλύονται σέ νερό 0,1g δι-υδροχλωρικῆς N-(α-ναφθυλ-αιθυλενο-διαμίνης) καί συμπληρώνεται ὁ ὄγκος στά 100 ml.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Ἀναλυτικός ζυγός

5.2. Ὀγκομετρικές φιάλες τῶν 100, 250, 500 καί 1 000 ml

5.3. Βαθμολογημένα σιφώνια

5.4. Ὀγκομετρικοί κύλινδροι τῶν 100 ml

5.5. Πτυχωτός ἠθμός ἀπηλλαγμένος νιτρωδῶν, διαμέτρου 15 cm

5.6. Ὑδρόλουτρο

5.7. Φασματοφωτόμετρο μέ κυψελίδες ὀπτικῆς διαδρομῆς 1 cm

5.8. Πεχάμετρο

5.9. Μικροπροχοΐδα τῶν 10 ml

5.10. Ποτήρι τῶν 250 ml

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Ζυγίζονται, με ακρίβεια 0,1 mg, περίπου 0,5g (m) ομοιογενοποιημένου δείγματος και εισάγονται σέ ποτήρι τῶν 250 ml. Ἀραιοῦνται μέχρις ὄγκου περίπου 150 ml, μέ θερμό ἀπεσταγμένο νερό. Τοποθετεῖται τό ποτήρι, ἐπί μισή ὥρα, σέ ὑδρόλουτρο στούς 80° C, καί ἀναδεύεται ἀπό καιρό σέ καιρό.

6.2. Ψύχεται τό περιεχόμενο σέ θερμοκρασία περιβάλλοντος καί προστίθενται διαδοχικά ὑπό ἀνάδευση, 2 ml ἀπό τό ἀντιδραστήριο Carrez I (4.1.1) καί 2 ml ἀπό τό ἀντιδραστήριο Carrez II (4.1.2).

6.3. Ρυθμίζεται στο πεχάμετρο η τιμή του PH σε 8,3 με τη βοήθεια διαλύματος 1 N υδροξειδίου του νατρίου. Μεταγγίζεται το όλο ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml και συμπληρώνεται, ο όγκος μέχρι της χαραγής, με απεσταγμένο νερό.

6.4. Ἀναμιγνύεται καί διηθεῖται σέ πτυχωτό ἠθμό (5.5).

6.5. Σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 100 ml φέρεται μέ σιφώνιο κατάλληλη ποσότητα (V ml) τοῦ διαυγοῦς διηθήματος, ὄχι ἄνω τῶν 25 ml καί ἀραιώνεται μέ ἀπεσταγμένο νερό στά 60 ml.

6.6. Ἀναμιγνύεται καί προστίθενται 10,0 ml ὑδροχλωρικοῦ σουλφανιλαμιδίου (4.4) καί κατόπιν 6,0 ml ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 5N (4.5). Ἀναμιγνύεται καί ἀφήνεται σέ ἠρεμία ἐπί 5 min. Προστίθενται 2,0 ml τοῦ ἀντιδραστηρίου N-(α-ναφθυλίου) (4.6), ἀκολουθεῖ ἀνάδευση καί ἀφήνεται σέ ἠρεμία ἐπί 3 min. Συμπληρώνεται ὁ ὄγκος στά 10 ml καί ἀναμιγνύεται.

6.7. Ἑτοιμάζεται λευκός προσδιορισμός, ἐπαναλαμβάνοντας τούς χειρισμούς πού ἔγιναν στά 6.5 καί 6.6, χωρίς προσθήκη τοῦ ἀντιδραστηρίου N-(α-ναφθυλίου) (4.6).

6.8. Μετρᾶται (5.7) ἡ ὀπτική πυκνότητα τοῦ διαλύματος τοῦ δείγματος (6.6), σέ 538 nm, σέ σχέση μέ τό λευκό προσδιορισμό (6.7).

6.9. Ἀναγιγνώσκεται ἐπί τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς (6.10) πραγματοποιεῖται ἡ ἀνάγνωση τῆς περιεκτικότητας σέ νιτρῶδες νάτριο, σέ μg ἀνά 100 ml διαλύματος (m_1), πού ἀντιστοιχεῖ στήν ὀπτική πυκνότητα τοῦ δείγματος (6.8).

6.10. Καμπύλη ἀναφορᾶς. Μέ τή βοήθεια τοῦ διαλύματος νιτρώδους νατρίου (4.2) συντάσσεται καμπύλη ἀναφορᾶς στήν περιοχή τῶν 0-20-40-60-80-100 μg νιτρώδους νατρίου ἀνά 100 ml.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρώδες νάτριο υπολογίζεται επί τοις εκατό κατά μάζα, με τη βοήθεια του κατωτέρω τύπου:

$$\% \ NaNO_2 = \frac{250}{V} \times m_1 \times 10^{-6} \times \frac{100}{m} = \frac{m_1}{V \times m \times 40}$$

ὅπου:

m = ἡ μάζα, σέ g, τοῦ δείγματος πού ὑποβλήθηκε σέ ἀνάλυση (6.1).

m_1 = ἡ περιεκτικότητα σέ νιτρῶδες νάτριο, σέ μg, πού βρέθηκε σύμφωνα μέ τίς ὑποδείξεις τῆς παραγράφου 6.9.

V = ὁ ἀριθμός τῶν ml τοῦ διηθήματος, πού χρησιμοποιήθηκαν γιά τή μέτρηση (6.5).

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

Γιά περιεκτικότητα σέ νιτρικό νάτριο 0,2 %, ἡ διαφορά μεταξύ τῶν ἀποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμῶν, πού πραγματοποιήθηκαν στό ἴδιο δεῖγμα δέν πρέπει νά ὑπερβαίνει το 0,005 % σε απόλυτη τιμή

XI ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΫΔΗΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Ἡ μέθοδος περιγράφει τήν ἀνίχνευση καί τόν προσδιορισμό τῆς ἐλεύθερης φορμαλδεΰδης. Ἐφαρμόζεται σέ ὅλα τά καλλυντικά καί περιλαμβάνει τρία μέρη:

1.1. Ἀνίχνευση

1.2. Χρωματομετρικός προσδιορισμός μέ ἀκετυλακετόνη

Ἡ μέθοδος αὐτή δέν ἐφαρμόζεται ὅταν ἡ φορμαλδεΰδη εἶναι χημικά ἑνωμένη ἤ πολυμερισμένη, όπως στην περίπτωση των προϊόντων που απελευθερώνουν φορμαλδεΰδη.

Ἄν τό ἀποτέλεσμα ὑπερβαίνει τήν ἀνώτατη ἐπιτρεπόμενη συγκέντρωση στό τελικό προϊόν, τότε χρησιμοποιεῖται ἡ ἀκόλουθη μέθοδος.

1.3. Προσδιορισμός μέ ὄξινο θειῶδες

Ὁ προσδιορισμός αὐτός δέν λαμβάνει ὑπόψη τή χημικά ἑνωμένη ἤ πολυμερισμένη φορμαλδεΰδη.

Εν τούτοις προσδιορίζεται σε ορισμένες χαλαρές ενώσεις (π.χ. εξαμεθυλενοτετραμίνη) Επιπλέον, παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος, η μέτρηση της αλκαλικότητας είναι δύσκολη.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Ἡ περιεκτικότητα τοῦ δείγματος σέ ἐλεύθερη φορμαλδεΰδη πού προσδιορίζεται μέ τήν παρούσα μέθοδο, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

3.1. Μέρος I – Ανίχνευση

Η φορμαλδεΰδη, σε περιβάλλον θειϊκού οξέος, παρέχει ροζ ή μωβ χρωματισμό, παρουσία του αντιδραστηρίου Schiff.

3.2. Μέρος II – Προσδιορισμός με ακετυλακετόνη

Ἡ φορμαλδεΰδη ἀντιδρᾶ μέ τήν ἀκετυλακετόνη, παρουσία ὀξικοῦ ἀμμωνίου πρός σχηματισμό τῆς 3-5 διακετυλο-1-4-διυδρολουτιδίνης. Ἡ τελευταία αὐτή ἐκχυλίζεται μέ 1-βουτανόλη. Ἡ ὀπτική πυκνότητα τοῦ ἐκχυλίσματος μετρᾶται στά 410 nm.

3.3. Μέρος III – Προσδιορισμός με όξινο θειώδες

Ἡ φορμαλδεΰδη ἀντιδρᾶ μέ τό θειῶδες, σέ ὄξινο περιβάλλον σέ 0 °C, πρός σχηματισμό ἑνώσεως προσθήκης. Τά πλεονάζοντα πρωτόνια τιτλοδοτοῦνται μέ ὑδροξείδιο τοῦ νατρίου. Τά ἀναλωθέντα πρωτόνια συνιστοῦν τή βάση γιά τόν ὑπολογισμό τῆς ποσότητας τῆς φορμαλδεΰδης. Λευκός προσδιορισμός, χωρίς θειῶδες, ἐπιτρέπει τή μέτρηση τῆς ἀλκαλικότητας ἤ ὀξύτητας τοῦ μέσου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Ὅλα τά ἀντιδραστήρια πρέπει νά εἶναι ἀναλυτικῆς καθαρότητας.

4.1. Πυκνό ὀξικό ὀξύ

4.2. Ἄνυδρο ὀξικό ἀμμώνιο

4.3. 1-βουτανόλη

4.4. Θειικό ὀξύ περίπου 2N

(¹) Σύμφωνα μέ τό πρότυπο ISO 5725.

4.5. Διάλυμα θειώδους νατρίου 0,1 Μ πρόσφατα παρασκευασμένο

4.6. 'Αντιδραστήριο Schiff

Μέσα σέ ποτήρι ζυγίζονται 100 mg φουξίνης.

Διαλύονται σέ 75 ml νεροῦ σέ 80 °C

'Αφοῦ ψυχθοῦν, προστίθενται 2,5 g ἐνύδρου (7 H_2O) θειώδους νατρίου καί 1,5 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέως ($d_4^{20} \geq 1,19$).

Συμπληρώνεται ὁ ὄγκος στά 100 ml (διατηρεῖται ἐπί 2 ἑβδομάδες).

4.7. 'Αντιδραστήριο ἀκετυλακετόνης

Σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 1 000 ml διαλύονται:

150 g ὀξικοῦ ἀμμωνίου

2 ml ἀκετυλακετόνης, πρόσφατα ἀποσταγμένης ὑπό μειωμένη πίεση, καί πού δέν παρουσιάζει καμιά ἀπορρόφηση στά 410 nm

3 ml πυκνοῦ ὀξικοῦ ὀξέος (4.1). Συμπληρώνεται ὁ ὄγκος στά 1 000 ml μέ νερό (pH τοῦ διαλύματος περίπου 6,4). Τό ἀντιδραστήριο αὐτό πρέπει νά ἔχει παρασκευαστεῖ πρόσφατα.

4.8. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειικοῦ ὀξέος 0,1 N

4.9. Τιτλοδοτημένο διάλυμα ὑδροξειδίου τοῦ νατρίοου 0,1 N

4.10. Τιτλοδοτημένο διάλυμα ἰωδίου 0,1 N

4.11. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικοῦ νατρίου 0,1 N

4.12. Πρότυπο φορμαλδεΰδης: μητρικό διάλυμα

Σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 1 000 ml, εἰσάγονται 5 g φορμαλδεΰδης 37 ἕως 40 % καί συμπληρώνεται ὁ ὄγκος στά 1 000 ml.

Τιτλοδότηση τοῦ μητρικοῦ διαλύματος: Λαμβάνονται 10,00 ml προστίθενται 25,00 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος ιωδίου 0,1 N και 10 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 1N. Αφήνεται σε ηρεμία 5 min

Οξινίζεται σε 11 ml HCl 1N και υπολογίζεται το πλεονάζον ιώδιο με τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειϊκού νατρίου 0,1 N παρουσία αμυλόκολλας ως δείκτη 1ml καταναλούμενου διαλύματος ιωδίου 0,1 N, αντιστοιχεί σε 1,5 mg φορμαλδεΰδης.

4.13. Πρότυπο φορμαλδεΰδης: ἀραιωμένο διάλυμα

Παρασκευάζοντας διαδοχικά μία διάλυση 1/20 καί μία διάλυση 1/100 τοῦ μητρικοῦ διαλύματος σέ ἀπιονισμένο νερό.

1 ml αὐτοῦ τοῦ διαλύματος περιέχει περίπου 1 μg φορμαλδεΰδης. 'Υπολογίζεται ἡ ἀκριβής περιεκτικότητα.

4.14. Διάλυμα θυμολοφθαλεΐνης

0,1 g ἀνά 100 ml αἰθανόλης 50 % (v/v)

4.15. 'Αντιδραστήριο 4.7. χωρίς ἀκετυλακετόνη

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης ἐξοπλισμός ἐργαστηρίου

5.2. Ἠθμός «διαχωριστικός φάσεων» REF. WHATMAN 1 PS (ἤ ἰσοδύναμος)

5.3. Φυγόκεντρος

5.4. Φασματοφωτόμετρο

5.5. Κυψελίδες ὑάλου ὀπτικῆς διαδρομῆς 1 cm

5.6. Ποτενσιόμετρο

5.7. 'Ηλεκτρόδια ὑαλος/καλομέλας (συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίηση εἰδικῶν ἠλεκτροδίων χαμηλῆς θερμοκρασίας).

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. 'Ανιχνεύση

6.1.1. Σέ ποτήρι τῶν 10 ml εἰσάγονται περίπου 2 g δείγματος

6.1.2. Πρόστίθενται 2 σταγόνες H_2SO_4 2 N (4.4) καί 2 ml ἀντιδραστηρίου Schiff (4.6) *(Τό ἀντιδραστήριο αὐτό πρέπει νά εἶναι ἀπόλυτα ἄχρωμο τή στιγμή τῆς χρησιμοποιήσεως).* 'Αναδεύεται καί ἀφήνεται σέ ἐπαφή ἐπί 5 min

6.1.3. Ἄν σέ διάστημα 5 min παρατηρηθεῖ χρωματισμός ρόζ ἤ μώβ, ἡ ποσότητα τῆς ὑπάρχουσας φορμαλδεΰδης εἶναι ἀνώτερη ἀπό 0,01 %. Τότε πραγματοποιεῖται προσδιορισμός κατά τό (6.2) καί, ἄν χρειάζεται, κατά τό (6.3)

6.2. Χρωματομετρικός προσδιορισμός μέ ἀκετυλακετόνη

6.2.1. *Διάλυμα δείγματος*

6.2.1.1. Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml ζυγίζεται, με ακρίβεια 0,001 g δείγματος m που αντιστοιχεί σε κατ' εκτίμηση ποσότητα φορμαλδεΰδης περίπου 150 μg

6.2.1.2. Συμπληρώνεται ὁ ὄγκος στά 100 ml μέ νερό, καί ἀναμιγνύεται (διάλυμα S)

6.2.1.3. Σέ κωνική φιάλη τῶν 50 ml προστίθενται:

10,00 ml διαλύματος S (6.2.1.2)

5,00 ml ἀντιδραστηρίου ἀκετυλακετόνης (4.7)

'Απιονισμένο νερό γιά νά ληφθεῖ ὄγκος 30 ml

6.2.2. *Διάλυμα ἀναφορᾶς*

Η ενδεχόμενη παρεμβολή χρωματισμού από τα συστατικά του δείγματος απαλείφεται με τη χρησιμοποίηση αυτού του διαλύματος αναφοράς.

Σέ κωνική φιάλη τῶν 50 ml προστίθενται:

10,0 ml διαλύματος S (6.2.1.2)

5,0 ml ἀντιδραστηρίου (4.13)

'Απιονισμένο νερό γιά νά ληφθεῖ ὄγκος 30 ml

6.2.3. *Λευκός προσδιορισμός*

Σέ κωνική φιάλη τῶν 50 ml προστίθενται:

5,0 ml ἀντιδραστηρίου ἀκετυλακετόνης (4.7)

'Απιονισμένο νερό γιά νά ληφθεῖ ὄγκος 30 ml

6.2.4. *Προσδιορισμός*

6.2.4.1. 'Αναδεύονται τά διαλύματα πού παρασκευάστηκαν στά 6.2.1.3., 6.2.2. καί 6.2.3.

Βυθίζονται οἱ κωνικές φιάλες σέ ὑδρόλουτρο, σέ 60 °C, ἐπί 10 min ἀκριβῶς.

Ψύχονται ἐπί 2 min σέ παγόλουτρο.

6.2.4.2. Μεταγγίζονται σέ διαχωριστική χοάνη τῶν 50 ml πού περιέχει 10,0 ml 1-βουτανόλης (4.3). Ἐκπλύνονται μέ 3 ἕως 5 ml νεροῦ. 'Αναδεύεται ἰσχυρά τό μίγμα ἐπί 30 sec ἀκριβῶς. 'Αφήνεται πρός καταστάλαξη.

6.2.4.3. Διηθεῖται μέ ἠθμό «διαχωρισμοῦ φάσεων» (5.2), στίς κυψελίδες μετρήσεως.

'Επίσης μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ φυγοκέντριση (5 000 στροφές/min ἐπί 5 min).

6.2.4.4. Μετρᾶται ἡ ὀπτική πυκνότητα A1, στά 410 nm, τοῦ ἐκχυλίσματος τοῦ διαλύματος δείγματος, πού ἐλήφθη στά (6.2.1.3), ἔναντι τοῦ ἐκχυλίσματος τοῦ διαλύματος ἀναφορᾶς (6.2.2).

6.2.4.5. Κατά τόν ἴδιο τρόπο μετρᾶται τό ἐκχύλισμα τοῦ λευκοῦ προσδιορισμοῦ πού ἐλήφθη στό 6.2.3 ἔναντι 1-βουτανόλης (A_2).

Σημείωση:

Ὅλοι οἱ ἐν λόγω χειρισμοί πρέπει νά πραγματοποιηθοῦν σέ διάστημα 25 min ἀπό τή στιγμή πού ἡ κωνική φιάλη τοποθετήθηκε στό ὑδρόλουτρο σέ 60 °C.

6.2.5. *Καμπύλη ἀναφορᾶς*

6.2.5.1. Σέ κωνική φιάλη τῶν 50 ml εἰσάγονται:

5,00 ml ἀραιωμένου προτύπου διαλύματος (4.13)

5,00 ml ἀντιδραστηρίου ἀκετυλακετόνης (4.7)

'Απιονισμένα νερό γιά νά ληφθεῖ τελικός ὄγκος 30 ml.

6.2.5.2. Ἡ ἐργασία συνεχίζεται σύμφωνα μέ τά ὑποδεικνυόμενα στό (6.2.4.5) καί μετρᾶται ἡ ὀπτική πυκνότητα ἔναντι 1-βουτανόλης (4.3).

6.2.5.3. Ἐπαναλαμβάνεται ἡ διαδικασία μέ 10, 15, 20, 25 ml ἀραιωμένου προτύπου διαλύματος (4.13).

6.2.5.4. Γιά νά ληφθεῖ ἡ τιμή τοῦ σημείου 0 (πού ἀντιστοιχεῖ στό χρωματισμό τῶν ἀντιδραστηρίων) ἀκολουθεῖται ἡ διαδικασία τοῦ (6.2.4.5).

6.2.5.5. Καταστρώνεται ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς, ἀφοῦ ἀφαιρεθεῖ ἡ τιμή τοῦ σημείου 0 ἀπό κάθε μία από τις οπτικές πυκνότητες που ελήφθησαν στα (6.2.5.2) και (6.2.5.3)

Ὁ νόμος τοῦ Beer πρέπει νά τηρεῖται μέχρι 30 μg φορμαλδεΰδης.

6.3. Προσδιορισμός μέ ὄξινο θειώδες

6.3.1. Προετοιμασία του δείγματος

6.3.1.1. Γιά τή δοκιμασία:

Σέ προζυγισμένο ποτήρι ζυγίζεται, μέ ἀκρίβεια 0,001 g, μάζα τοῦ δείγματος (m γραμμάρια), πού ἀντιστοιχεῖ σέ κατ' ἐκτίμηση ποσότητα φορμαλδεΰδης μεταξύ 3 καί 20 mg.

6.3.1.2. Γιά τή δοκιμασία ἀναφορᾶς:

Σέ προζυγισμένο ποτήρι ζυγίζεται, μέ ἀκρίβεια 0,001 g ἀντίστοιχη ποσότητα δείγματος (m' γραμμάρια).

6.3.2. *Προσδιορισμός*

6.3.2.1. Σε ποτήρι των 100ml αναμιγνύονται 50,00ml 0,1M θειώδους νατρίου (4.5) και 10,00ml 0,1 N θειϊκού οξ (4.8).

6.3.2.2. Βυθίζεται τό ποτήρι σέ μίγμα πάγου καί ἅλατος γιά νά ἀχθεῖ ἡ θερμοκρασία τοῦ διαλύματος (6.3.2.1) σε + 2 °C Εισάγεται ποσοτικά η μάζα του δείγματος (6.3.1.1.).

6.3.2.3. Τιτλοδοτεῖται γρήγορα ποτενσιομετρικά μέ NaOH 0,1 N (4.9.) ὑπό συνεχή ἀνάδευση καί μ διατήρηση τῆς θερμοκρασίας μεταξύ + 2 καί + 4° C (Ἡ περιοχή ἐξουδετερώσεως εὑρίσκετα μεταξύ pH 9 καί 11). Ἔστω V_1 ὁ ὄγκος NaOH 0,1 N (4.9) πού χρησιμοποιήθηκε.

6.3.3. *Λευκός προσδιορισμός*

Τιτλοδοτείται ένα νέο διάλυμα (6.3.2.1) ὑπό τίς συνθῆκες πού περιγράφονται στό (6.3.2.) Ἔστω V ὁ ὄγκος NaOH 0,1 N (4.9) πού χρησιμοποιήθηκε.

6.3.4. *Δοκιμασία ἀναφορᾶς*

Προσδιορίζεται ἡ ὀξύτητα ἤ ἡ ἀλκαλικότητα τοῦ δείγματος μέ ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με NaOH 0,1 (4.9) ή H_2SO_4 0,1 N (4.8) στο δείγμα m' (6.3.1.2) Έστω v' ο όγκος NaOH 0,1 ἤ H_2SO_4 0,1 N, που χρησιμοποιήθηκε τό v' μπορεῖ νά εἶναι ἴσο μέ 0.

6.3.5. *Σημείωση:* Ἔχει σημασία νά τηρηθοῦν ἐπακριβῶς οἱ συνθῆκες ἐργασίας. Εἶναι δυνατό ν πραγματοποιηθεῖ ὁ προσδιορισμός, παρουσία θυμολο-φθαλεΐνης ὡς δείκτου (4.14).

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

7.1. Χρωματομετρικός προσδιορισμός μέ ἀκετυλακετόνη

7.1.1. 'Αφαιρεῖται τό A_2 ἀπό τό A_1 καί διαβάζεται στήν καμπύλη ἀναφορᾶς (6.2.5.5) ἡ ποσότητα C εκφρασμένη σε μg φορμαλδεΰδης, που περιέχεται στο διάλυμα (6.2.1.3).

7.1.2. Ἡ περιεκτικότητα τοῦ δείγματος σέ φορμαλδεΰδη (% m/m) ὑπολογίζεται ἀπό τόν τύπο:

$$\text{φορμαλδεΰδη } \% = \frac{C}{10^3 \times m}$$

7.2. **Προσδιορισμός μέ όξινο θειώδες**

Ό όγκος του NaOH 0,1 N ή του H_2SO_4 0,1N που χρησιμοποιήθηκε στη δοκιμασία αναφοράς (6.5.4) ανάγεται στή μάζα m, σύμφωνα μέ τόν τύπο:

$$v = \frac{v' \cdot m}{m'}$$

Γιά ουδέτερα προϊόντα v = O.

7.2.1. Περίπτωση όξινου ποϊόντος

$$\% \text{ HCHO} = \frac{0{,}30\,(V_2 - V_1 + v)}{m}$$

7.2.2. Περίπτωση άλκαλικοΰ προϊόντος

$$\% \text{ HCHO} = \frac{0{,}30\,(V_2 - V_1 - v)}{m}$$

7.3. Άν υπάρχει απόκλιση μεταξύ τών αποτελεσμάτων τών 2 μεθόδων, πρέπει νά λαμβάνεται υπόψη μόνο τό χαμηλότερο αποτέλεσμα.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

Για περιεκτικότητα σε φορμαλδεΰδη 0,2%, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδριορισμών, πού πραγματοποιήθηκαν στό ίδιο δείγμα δέν πρέπει νά υπερβαίνει:

0,005 % γιά τό χρωματομετρικό προσδιορισμό μέ άκετυλακετόνη,

0,05% για τον προσδιορισμό με όξινο θειώδες.

XII. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΕΖΟΡΚΙΝΗΣ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ ΛΟΥΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΠΟΙΗΣΕΩΣ ΤΩΝ ΜΑΛΛΙΩΝ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό της ρεζορκίνης στα υγρά παρασκευάσματα λούσεως καί περιποιήσεως τής κώμης μέ άέριο χρωματογραφία.

Έφαρμόζεται σέ συγκεντρώσεις 0,1 έως 2,0 % τής μάζας τοΰ προϊόντος.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ρεζορκίνη, σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Η ρεζορκίνη και το 3,5 διυδροξυτολουόλιο, που χρησιμοποιείται σαν εσωτερικό πρότυπο, διαχωρίζονται άπό τό δείγμα, μέ χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας. Οί δύο ενώσεις απομονώνονται μέ παραλαβή τοΰ υποστρώμαοτς καί έκχύλιση μέ μεθανόλη. Τά υπολείμματα, στή συνέχεια, ξηραίνονται, σιλυλιοποιούνται καί προσδιορίζονται μέ άέριο χρωματογραφία.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τά αντιδραστήρια πρέπει νά είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1 Ύδροχλωρικό όξύ 25 % (m/m)

4.2. Μεθανόλη

4.3. Αίθανόλη 96 % (v/v)

4.4. Πλάκες άπό διοξείδιο πυριτίου επάνω σέ υπόστρωμα πλαστικό ή άπό άργίλιο μέ φθορίζοντα δείκτη, έτοιμες γιά χρησιμοποίηση καί απενεργοποιημένες.

Ή ετοιμασία είναι ή εξής: οί πλάκες άπό διοξείδιο τοΰ πυριτίου ψεκάζονται μέ νερό, μέχρις ότου καταστοΰν στιλπνές, καί στή συνέχεια ξηραίνονται σέ θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 1 έως 3 ώρες.

Σημείωση: Αν οι πλάκες δεν έχουν απενεργοποιηθεί μπορεί να επέλθουν απώλειες ρεζορκίνης, άπό μή αναστρέψιμη εισρόφηση στό διοξείδιο τοΰ πυριτίου.

4.5. Διαλύτης αναπτύξεως: άκετόνη- χλωροφόρμιο-όξικό όξύ (20-75-5 v).

4.6. Πρότυπο διάλυμα ρεζορκίνης: διαλύονται 400 mg ρεζορκίνης σε 100 ml αιθανόλης (4 3) 96% (1 ml αντιστοιχεί σε 4000 μg ρεζορκίνης).

4.7 Διάλυμα έσωτερικοΰ προτύπου: διαλύονται 400 mg 3,5-διυδροξυτολουολίου (DIT) σέ 100 ml αιθανόλης 96% (1ml αντιστοιχεί σε 4000 μg DHT).

4.8. Πρότυπο μίγμα: αναμιγνύονται 10 ml διαλύματος (4.6) καί 10 ml διαλύματος (4.7) σέ όγκομετρική φιάλη τών 100 ml, συμπληρώνεται ό όγκος μέχρι τής χαραγής, μέ αίθανόλη 96 %, καί ακολουθεί ανάμιξη (1 ml αντιστοιχεί σέ 400 μg ρεσορκίνης καί 400 μg DHT.

4.9. Αντιδραστήρια σιλυλιώσεως

4.9.1. Ν,ο-δις-(τριμεθυλοσιλυλο)τριφθοριοακεταμιδιο (BSTFA)

4.9.2. Έξαμεθυλοδισιλαζάνιο (HMDS)

4.9.3. Τριμεθυλοχλωροσιλάνιο (TMCS)

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας καί άέριας φάσεως

5.2. Ύάλινα σκεύη εργαστηρίου

(¹) Σύμφωνα μέ τό πρότυπο ISO 5 725.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. **Προετοιμασία τοΰ δείγματος**

6.1.1. Σέ ποτήρι τών 150 ml, ζυγίζεται μέ ακρίβεια δοκίμιο τοΰ προιόντος (m γραμμάρια), πού περιέχει περίπου 20 έως 50 mg ρεσορκίνης.

6.1.2. Ακολουθεί όξίνιση μέ ύδροχλωρικό όξύ (4.1) (περίπου 2 έως 4 ml). Προστίθενται 10 ml (40 mg DHT) έσωτερικοΰ διαλύματος (4.7) καί τό όλο αναμιγνύεται.

Γίνεται μετάγγιση σέ όγκομετρική φιάλη τών 100 ml μέ τή βοήθεια αίθανόλης. Συμπληρώνεται ό όγκος μέχρι τής χαραγής, μέ αίθανόλη (4.3) καί ακολουθεί ανάμιξη.

6.1.3. Αποτίθενται 250 μl τοΰ διαλύματος (6.1.2) σέ απενεργοποιημένη πλάκα διοξειδίου τοΰ πυριτίου (4.4) σέ συνεχή γραμμή, μήκους περίπου 8 cm. Απαιτείται προσοχή ώστε νά ληφθεί μιά ταινία όσο τό δυνατόν λεπτότερη.

6.1.4. Κατά τόν ίδιο τρόπο (6.1.3) αποτίθενται στήν ίδια πλάκα 250 μl άπό τό πρότυπο μίγμα (4.8).

6.1.5. Στή γραμμή έκκινήσεως (6.1.3) καί (6.1.4) αποτίθενται 2 κηλίδες τών 5 μl άπό κάθε διάλυμα (4.6) καί (4.7), γιά νά διευκολυνθεί ή εντόπιση έπειτα άπό τήν ανάπτυξη τής πλάκας.

6.1.6. Σέ θάλαμο μή κορεσμένο, αναπτύσσεται ή πλάκα μέ τό διαλύτη αναπτύξεως (4.5), μέχρις ότου ό διαλύτης διανύσει 12 cm άπό τή γραμμή έκκινήσεως (45 min). Ή πλάκα ξηραίνεται στον αέρα και εντοπίζεται η ζώνη ρεζορκίνη DHT στο υπεριώδες φως στα 254 nm. Τα δύο προϊόντα έχουν περίπου τήν ίδια τιμή Rf. Παραλαμβάνονται οί ζώνες, πού έχουν επισημανθεί μέ τόν τρόπο αυτό καί συγκεντρώνεται τό προσρόφημα κάθε μιας σέ φιάλη τών 10 ml.

6.1.7. Τό προσρόφημα πού περιέχει τό δείγμα καί εκείνο πού περιέχει τό πρότυπο μίγμα εκχυλίζονται κατά τόν ακόλουθο τρόπο:

Προστίθενται 2 ml μεθανόλης (4.2) καί ακολουθεί εκχύλιση επί 1 ώρα υπό συνεχή ανάδευση. Διηθείται τό μίγμα καί επαναλαμβάνεται ή εκχύλιση επί 15 min μέ 2 ml μεθανόλης (4.2).

6.1.8. Έξατμίζεται ό διαλύτης, άπό τό σύνολο τών εκχυλισμάτων μέ τοποθέτησή τους, επί μία νύκτα, σέ ξηραντήρα κενοΰ στόν όποιο υπάρχει κατάλληλο ξηραντικό. Ή εξάτμιση δέν πρέπει νά πραγματοποιηθεί έν θερμώ.

6.1.9. Σιλυλιώνονται τά υπολείμματα (6.1.8), όπως υποδεικνύεται είτε στό (6.1.9.1) είτε στό (6.1.9.2).

6.1.9.1. Προστίθενται 200 μl BSTFA (4.9.1) καί αφήνεται τό μίγμα επί 12 ώρες σέ κλεισμένο δοχείο σέ θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6.1.9.2. Προστίθενται διαδοχικά 200 μl HMDS (4.9.2) καί 10 μl TMCS (4.9.3) καί θερμαίνεται τό μίγμα επί 30 min στούς 60 °C σέ κλεισμένο δοχείο. Ακολουθεί ψύξη.

6.2. **Άέρια χρωματογραφία**

6.2.1. *Συνθήκες εργασίας*

Ή στάσιμη φάση πρέπει νά δίνει βαθμό διαχωρισμού ίσο ή ανώτερο τοΰ 1,5

$$R = 2\frac{d'R_2 - d'R_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

R_1 καί R_2 = χρόνοι κατακρατήσεως σέ min γιά τίς 2 κορυφές.

W_1 καί W_2 = εύρος τών ιδίων κορυφών στό μέσο τοΰ ύψους.

d' = ταχύτητα εκτυλίξεως τοΰ χάρτου σέ mm/min.

Τό αποτέλεσμα αυτό λαμβάνεται υπό τίς ακόλουθες συνθήκες:

στήλη: ανοξείδωτος χάλυβας

μήκος: 200 cm

διάμετρος: ~ 3 mm (1/8'')

Πλήρωση: 10 % OV 17 επί chromosorb WAW 100 – 120 mesh

Ανιχνευτής ιονισμοΰ φλόγας:

Θερμοκρασίες:

στήλη: 185 °C ισόθερμη

διάταξη εισαγωγής: 250 °C

ανιχνευτής: 250 °C

Άέριο μεταφοράς: άζωτο

παροχή: 45 ml/min.

Γιά τή ρύθμιση τής παροχής τοΰ υδρογόνου καί τοΰ άέρα, ακολουθοΰνται οί όδηγίες τοΰ κατασκευαστή.

6.2.2. Έγχύονται 1 έως 3 μl τών διαλυμάτων πού ελήφθησαν στό (6.1.9). Γίνονται 5 εγχύσεις γιά κάθε διάλυμα. Μετράται ή επιφάνεια τών κορυφών μέ ακρίβεια καί υπολογίζεται ή σχέση τών κορυφών:

$$S = \frac{\text{επιφάνεια κορυφής ρεζορκίνης}}{\text{επιφάνεια κορυφής DHT}}$$

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα σε ρεζορκίνη του δείγματος, εκφραζόμενη επί τοις εκατό κατά μάζα (%m/m), δίνεται από τον τύπο:

$$\% \text{ ρεζορκίνη} = \frac{4}{M} \times \frac{S \text{ δείγματος}}{S \text{ προτύπου δείγματος}}$$

όπου:

M = δοκίμιο σέ γραμμάρια (6.1.1).

S δείγματος = μέση σχέση, πού ελήφθη γιά τίς κορυφές τοΰ διαλύματος τοΰ δείγματος (6.2.2).

S προτύπου μίγματος = μέση σχέση πού ελήφθη γιά τίς κορυφές τοΰ προτύπου μίγματος, κατά τό (6.2.2).

VI. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΙΘΑΝΟΛΗ Ή ΤΗΝ 2-ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Ή μέθοδος αυτή περιγράφει τόν προσδιορισμό τής μεθανόλης μέ άέρια χρωματογραφία, σέ

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

Για περιεκτικότητα σε ρεζορκίνη 0,5% η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα, δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,025%.

(¹) Σύμφωνα μέ τό πρότυπο ISO 5725.

δλους τούς τύπους τῶν καλλυντικῶν (περιλαμβανομένων καί τῶν ἀεροζόλ). Ἐφαρμόζεται σέ σχετικές συγκεντρώσεις ἀπό 0 ἕως 10 %.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη που προσδιορίζεται σε σχέση με την αιθανόλη ή 2 -προπανόλη με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα

3. ΑΡΧΗ

Ὁ προσδιρρισμός πραγματοποιεῖται μέ ἀέρια χρωματογραφία.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Ὅλα τά ἀντιδραστήρια πρέπει νά εἶναι ἀναλυτικῆς καθαρότητας.

4.1. Μεθανόλη

4.2. Ἀπόλυτη αἰθανόλη

4.3. 2-προπανόλη

4.4. Χλωροφόρμιο, ἐκπλυμμένο μέ νερό γιά τήν ἀπομάκρυνση τῶν ἀλκοολῶν

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Χρωματογράφος ἀέριας φάσεως μέ ἀνιχνευτή θερμικῆς ἀγωγιμότητας (γιά τά δείγματα προϊόντων μέ ἀεροζόλ).

Χρωματογράφος ἀέριας φάσεως μέ ἀνιχνευτή ἰονισμοῦ φλόγας (γιά τά δείγματα λοιπῶν προϊόντων).

5.2. Ὀγκομετρικές φιάλες τῶν 100 ml

5.3. Βαθμολογημένα σιφώνια τῶν 1, 2, 20 ml

5.4. Μικροσύριγγες τῶν 0 ἕως 100 μl καί 0 ἕως 5 μl

Για τα δείγματα σε αεροζόλ μόνο, ειδική σύριγγα αερίου χρωματογραφίας με καλινδρομική βαλβίδα (βλέπε σχήμα 5 της μεθόδου δειγματοληψίας (¹).

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Ἑτοιμασία τῶν δειγμάτων

6.1.1. Τά προϊόντα σέ ἀεροζόλ ἐπεξεργάζονται, δπως ὑποδεικνύεται στό κεφάλαιο II τῆς ὁδηγίας 80/1335/ΕΟΚ τῆς Ἐπιτροπῆς τῆς 22ας Δεκεμβρίου 1980 (¹), καί ἀναλύονται μέ ἀέρια χρωματογραφία, ὑπό τίς συνθῆκες πού περιγράφονται στό (6.2.1). Ὑπολογίζεται ἡ σχέση τῶν ἐπιφανειῶν τῶν κορυφῶν (μεθανόλη/αἰθανόλη) ἤ (μεθανόλη/2-προπανόλη). Χρησιμοποιεῖται καμπύλη ἀναφορᾶς γιά τόν προσδιορισμό τοῦ ἑκατοστιαίου ποσοστοῦ τῆς μεθανόλης σέ σχέση μέ τήν αἰθανόλη ἤ τήν 2-προπανόλη.

6.1.2. Τά ἄλλα προϊόντα πού ἔχουν ἐπεξεργαστεῖ ὅπως ἀναφέρεται στό ἀνωτέρω ἀναφερθέν κεφάλαιο II, διαλύονται στό νερό μέχρι συγκεντρώσεως 1 ἕως 2 % αἰθανόλης ἤ 2-προπανόλης, καί ἔπειτα ἀναλύονται μέ ἀέρια χρωματογραφία ὑπό τίς συνθῆκες πού περιγράφονται στό (6.2.2). Εἰσάγεται κατάλληλη ποσότητα (2 ἕως 3μ).

Ὑπολογίζεται ἡ σχέση τῶν ἐπιφανειῶν τῶν κορυφῶν (μεθανόλη/αἰθανόλη) ἤ (μεθανόλη/2-προπανόλη). Χρησιμοποιεῖται καμπύλη ἀναφορᾶς γιά τόν προσδιορισμό τοῦ ἑκατοστιαίου ποσοστοῦ μεθανόλης σέ σχέση μέ τήν αἰθανόλη ἤ τήν 2-προπανόλη.

6.2. Συνθῆκες ἀέριας χρωματογραφίας

6.2.1. Γιά τά δείγματα προϊόντων σέ ἀεροζόλ

6.2.1.1. Χρησιμοποιεῖται στήλη μέ 10 % Hallcomid M 18 ἐπί chromosorb WAW 100-120 mesh καί ἀνιχνευτής θερμικῆς ἀγωγιμότητας

6.2.1.2. Ἡ στάσιμη φάση πρέπει νά δίνει βαθμό διαχωρισμοῦ ἴσο ἤ ἀνώτερο τοῦ 1,5

$$R = 2\,\frac{d'R_2 - d'R_1}{W_1 + W_2}$$

ὅπου:

R_1 καί R_2 = χρόνος κατακρατήσεως ἐκφρασμένος σέ min γιά τίς δύο κορυφές.

W_1 καί W_2 = εὖρος τῶν ἰδίων κορυφῶν στό μέσο τοῦ ὕψους.

d' = ταχύτητα ἐκτυλίξεως χάρτη σέ mm/min.

6.2.1.3. Τά ἀποτελέσματα αὐτά λαμβάνονται ὑπό τίς ἀκόλουθες συνθῆκες:

στήλη: ἀνοξείδωτος χάλυβας

μῆκος: 3,5 m

διάμετρος: 3 mm

Ρεῦμα τοῦ ἀνιχνευτῆ θερμικῆς ἀγωγιμότητας: 150 m A

Ἀέριο μεταφορᾶς: Ἥλιο

πίεση: 2,5 bars

παροχή: 45 ml/min

Θερμοκρασίες:

διάταξη ἐγχύσεως: 150° C

ἀνιχνευτής: 150° C

στήλη: 65° C

6.2.2. Γιά τα δείγματα ἄλλων προϊόντων.

6.2.2.1. Χρησιμοποιεῖται στήλη μέ chrosomorb 105 ἤ μέ porapak QS καί ἀνιχνευτής ἰονισμοῦ φλόγας.

6.2.2.2. Ἡ στάσιμη φάση πρέπει νά δινει βαθμό διαχωρισμοῦ ἴσο ἤ ἀνώτερο τοῦ 1,5

$$R = \frac{d'R_2 - d'R_1}{W_1 + W_2}$$

ὅπου:

R_1 καί R_2 = χρόνος κατακρατήσεως σέ min γιά τίς δύο κορυφές.

W_1 καί W_2 = εὖρος τῶν ἰδίων κορυφῶν στό μέσο τοῦ ὕψους.

d' = ταχύτητα ἐκτυλίξεως χάρτη σέ mm/min.

6.2.2.3. Τα αποτελέσματα αὐτα λαμβανονται ὑπό τίς ἀκόλουθες συνθῆκες:

στήλη: ἀνοξειδωτος χάλυβας

μῆκος: 2 m

διαμετρος: 3 mm

Ἠλεκτρόμετρο: Εὐαισθησία $8 \cdot 10^{-10}$ A

Ἀέριο μεταφορᾶς: ἄζωτο

πίεση: 2,1 bars

παροχή: 40 ml/min

Βηθητικο ἀέριο: ὑδρογόνο

πίεση: 1,5 bars

παροχή: 20 ml/min

Θερμοκρασιες:

διάταξη ἐγχύσεως: 150° C

ἀνιχνευτής: 230° C

στήλη: 120° C—130° C

7. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

7.1. Ὑπό τίς συνθῆκες πού περιγραφονται στό (6.2.1) (στήλη Hallcomid M 18), χρησιμοποιοῦνται τά πρότυπα μίγματα πού καθορίζονται κατωτέρω. Τά μίγματα αὐτά ἑτοιμάζονται μέ ὀγκομετρική μέτρηση, ἀλλά προσδιορίζεται ἡ ἀκριβής ποσότητα πού ἀποδόθηκε, ζυγίζοντας ἀμέσως μετά ἀπό κάθε προσθήκη.

Σχετική συγκέντρωση % m/m	Μεθανόλη ml	Αἰθανόλη ml (ἤ 2-προπανόλη)	Χλωροφόρμιο μέχρις ὄγκου
2,5 % περίπου	0,5	20	100 ml
5,0 % περίπου	1,0	20	100 ml
7,5 % περίπου	1,5	20	100 ml
10,0 % περίπου	2,0	20	100 ml

Εγχύονται στο χρωματογράφο 2 έως 3μl σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στο (6.2.1).

Ὑπολογίζεται ἡ σχέση τῶν ἐπιφανειῶν τῶν κορυφῶν (μεθανόλη/αἰθανόλη) ἤ (μεθανόλη/2-προπανόλη) κάθε μίγματος. Χαράσσεται ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς χρησιμοποιώντας:

ὡς ἄξονα τῶν X: τό ἑκατοστιαῖο ποσοστό τῆς μεθανόλης σέ σχέση μέ τήν αἰθανόλη ἤ τήν 2-προπανόλη·

ὡς ἄξονα τῶν Y: τή σχέση τῶν ἐπιφανειῶν τῶν κορυφῶν (μεθανόλη/αἰθανόλη) ἤ (μεθανόλη/2-προπανόλη).

7.2. Τά πρότυπα μίγματα πού καθορίζονται κατωτέρω χρησιμοποιοῦνται ὑπό τίς συνθῆκες πού περιγράφονται στό (6.2.2) (Porapak QS ἤ Chromosorb 105). Τά μίγματα αὐτά ἑτοιμάζονται μέ ὀγκομετρική μέτρηση, ἀλλά προσδιορίζεται ἡ ἀκριβής ποσότητα πού ἀποδόθηκε ζυγίζοντας ἀμέσως μετά ἀπό κάθε προσθήκη.

Σχετική συγκέντρωση % m/m	Μεθανόλη μl	Αἰθανόλη (ἤ 2-προπανόλη) ml	Νερό μέχρις ὄγκου
2,5 % περίπου	50	2	100 ml
5,0 % περίπου	100	2	100 ml
7,5 % περίπου	150	2	100 ml
10,0 % περίπου	200	2	100 ml

Εἰσάγονται στόν χρωματογράφο 2 ἕως 3 μl σύμφωνα μέ τίς διαδικασίες πού περιγράφονται στό 6.2.2.

Ὑπολογίζεται ἡ σχέση τῶν ἐπιφανειῶν τῶν κορυφῶν (μεθανόλη/αἰθανόλη) ἤ (μεθανόλη/2-προπανόλη) κάθε μίγματος. Χαράσσεται ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς χρησιμοποιώντας:

ὡς ἄξονα τῶν X: τό ἑκατοστιαῖο ποσοστό τῆς μεθανόλης σέ σχέση μέ τήν αἰθανόλη ἤ τήν 2-προπανόλη·

ὡς ἄξονα τῶν Y: τή σχέση τῶν ἐπιφανειῶν τῶν κορυφῶν (μεθανόλη/αἰθανόλη) ἤ (μεθανόλη/2-προπανόλη).

7.3. Καί στίς δύο περιπτώσεις ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς πρέπει νά εἶναι εὐθεία.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

Για περιεκτικότητα σε μεθανόλη 5% σε σχέση με την αιθανόλη ή την 2–προπανόλη του δείγματος, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων 2 παραλλήλων προσδιορισμών, που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,25%.

XIII ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ 1,1,1–ΤΡΙΧΛΩΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό του:

— διχλωρομεθάνιου (μεθυλενοχλωρίδιο)

— 1,1,1-τριχλωροαιθάνιου (μεθυλοχλωροφόρμιο)

και εφαρμόζεται στο σύνολο των καλλυντικών που ενδέχεται να περιέχουν αυτές τις ενώσεις.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε διχλωρομεθάνιο και σε 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο, προσδιοριζόμενη κατά την παρούσα μέθοδο, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Ο προσδιορισμός γίνεται με αεριοχρωματογραφία και χρησιμοποίηση του τριχλωρομεθάνιου (χλωροφόρμιου) ως εσωτερικού προτύπου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

(¹) ΕΕ ἀριθ. L 383 τῆς 31. 12. 1980, σ. 27.

(1) Συμφωνα με το προτυπο ISO/5725.

4.1. Τριχλωρομεθάνιο ($CHCl_3$).

4.2. Τετραχλωράνθρακας (CCl_4).

4.3. Διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2).

4.4. 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο (CH_3CCl_3).

4.5. Ακετόνη.

4.6. Άζωτο.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου και χρωματογραφίας αέριας φάσης.

5.2. Χρωματογράφος εφοδιασμένος με ανιχνευτή αγωγιμομετρίας.

5.3. Φιάλη μεταφοράς των 50-100 ml (βλέπε δειγματοληψία 5.3) (1).

5.4. Σύριγγα αερίου υπό πίεση (βλέπε μέθοδο δειγματοληψίας 5.4.4.2) (1).

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. ***Δείγμα συσκευασμένο υπό κανονικές συνθήκες πίεσης***

Ζυγίζεται επακριβώς το δείγμα σε πωματιζόμενη κωνική φιάλη. Εισάγεται επακριβώς ζυγισθείσα ποσότητα $CHCl_3$ (4.1) ισοδύναμη προς την εκτιμούμενη ποσότητα των περιεχομένων εντός του δείγματος CH_2Cl_2 και CH_3CCl_3. Ομογενοποιούνται.

6.2. ***Δείγμα συσκευασμένο υπό εξισορροπούμενες συνθήκες πίεσης***

Χρησιμοποιείται η μέθοδος λήψεως που περιγράφεται στο κεφάλαιο «Δειγματοληψία». Τηρούνται οι παρακάτω λεπτομέρειες:

6.2.1. Στη φιάλη μεταφοράς εισάγεται ποσότητα εσωτερικού προτύπου (4.1) ισοδύναμη με την κατ' εκτίμηση ποσότητα των περιεχομένων στο δείγμα CH_2Cl_2 ή/και CH_3CCl_3. Ομοιογενοποιούνται. Εκπλύνεται ο νεκρός όγκος της δικλείδας της φιάλης μεταφοράς με 0,5 ml CCl_4 (4.2) που αφήνονται να εξατμισθούν. Προσδιορίζεται η μάζα του εσωτερικού προτύπου ως διαφορά των ζυγίσεων της φιάλης μεταφοράς.

6.2.2. Στο από teflon 6όσμα της σύριγγας, έπειτα από την πλήρωση με το δείγμα, πρέπει να διοχετεύεται άζωτο (4.6), έτσι ώστε πριν την εισαγωγή στο χρωματογράφο, να μην παραμένει σε αυτό κανένα υπόλειμμα δείγματος.

6.2.3. Έπειτα από κάθε λήψη, το 6ύσμα της 6αλ6ίδας ή η διάταξη μεταφοράς που ενδεχόμενα χρησιμοποιήθηκε, πρέπει να εκπλύνονται πολλές φορές με ακετόνη (4.5) (με υποδόρεια σύριγγα) και κατόπιν να ξηραίνονται καλά με άζωτο (4.6).

6.2.4. Για κάθε ανάλυση οι μετρήσεις πραγματοποιούνται από δύο διαφορετικές φιάλες μεταφοράς με πέντε μετρήσεις ανά φιάλη

7. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

7.1. *Προστήλη*

Υλικό: σωλήνας ανοξείδωτος.

Μήκος: 30 cm.

Εξωτερική διάμετρος: 3 mm ή 6 mm.

Πλήρωση: chromosorb χαρακτηριστικών ίδιων με εκείνα της στήλης.

7.2. ***Στήλη***

Η στάσιμη φάση συνίσταται από hallcomid M 18 επί chromosorb. Πρέπει να δίνει 6αθμό διαχωρισμού (R) ίσο τουλάχιστον με 1,5:

$$R = 2\,\frac{d'r_2 - d'r_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

r_1 και r_2: χρόνοι κατακράτησης σε min·

W_1 και W_2: εύρος των κορυφών στο μέσο του ύψους·

d': ταχύτητα εκτύλιξης του χάρτου σε mm/min.

7.3. Σαν παράδειγμα, οι ακόλουθες συνθήκες εργασίας δίδουν τα επιζητούμενα αποτελέσματα:

Στήλη:	*I*	*II*
Υλικό:	ανοξείδωτος σωλήνας	ανοξείδωτος σωλήνας
Μήκος:	350 cm	400 cm
Εξωτερική διάμετρος:	3 mm	6 mm
Πλήρωση:		
chromosorb:	WAW	WAW-DMCS-HP
μέγεθος κόκκων:	100-120 mesh	60-80 mesh
Στάσιμη φάση:	hallcomid M 18	hallcomid M 18
	10 %	20 %
Θερμοκρασίες:		
στήλη:	65 °C	75 °C
διάταξη εισόδου:	150 °C	125 °C
ανιχνευτής:	150 °C	200 °C
Φέρον αέριο: Ήλιον		
παροχή:	45 ml/min	60 ml/min
πίεση εισόδου:	2,5 bar	2,0 bar
Εισαγόμενη ποσότητα	15 μl	15 μl

8. ΜΕΙΓΜΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΤΡΩΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ

Παρασκευάζεται εντός κωνικής φιάλης το ακόλουθο μείγμα με επακριβή ζύγιση:

CH_2Cl_2 (4.3): 30 % m/m διχλωρομεθάνιου

CH_3CCl_3 (4.4): 35 % m/m τριχλωροαιθάνιου

$CHCl_3$ (4.1): 35 % m/m τριχλωρομεθάνιου

(1) ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.

9. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

9.1. ***Υπολογισμός ενός συντελεστή ποσοτικής σύγκρισης μιας ουσίας p σε σχέση με μια ουσία a επιλεγμένη ως εσωτερικό πρότυπο***

Έστω η ουσία p:

k_p: ο συντελεστής της σύγκρισης,

m_p: η μάζα της στο μείγμα,

A_p: η επιφάνεια της κορυφής της·

έστω η ουσία a:

k_a: ο συντελεστής της σύγκρισης επιλεγμένος, ίσος με 1,

m_a: η μάζα της στο μείγμα,

A_a: η επιφάνεια της κορυφής της:

$$k_p = \frac{m_p \cdot A_a}{m_a \cdot A_p}$$

Σαν παράδειγμα έχουν ληφθεί οι ακόλουθοι συντελεστές σύγκρισης (για $CHCl_3$: k = 1):

CH_2Cl_2: $k_1 = 0{,}78 \pm 0{,}03$

CH_3CCl_3: $k_2 = 1{,}00 \pm 0{,}03$

9.2. *Υπολογισμός των επί τοις εκατό CH_2Cl_2 και CH_3CCl_3 στο προς ανάλυση δείγμα*

Έστω:

k_1: ο συντελεστής σύγκρισης του CH_2Cl_2,

k_2: ο συντελεστής σύγκρισης του CH_3CCl_3,

m_a: η μάζα του $CHCl_3$,

m_c: η μάζα του προς ανάλυση δείγματος,

A_a: η επιφάνεια κορυφής του $CHCl_3$,

A_1: η επιφάνεια κορυφής του CH_2Cl_2,

A_2: η επιφάνεια κορυφής του CH_3CCl_3.

Θα έχουμε:

$$\%\ (m/m)\ CH_2Cl_2 = \frac{m_a \cdot A_1 \cdot k_1 \cdot 100}{A_a \cdot m_c}$$

$$\%\ (m/m)\ CH_3CCl_3 = \frac{m_a \cdot A_2 \cdot k_2 \cdot 100}{A_a \cdot m_c}$$

10. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε χλωροπαράγωγα 25 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιουμένων επί του ιδίου δείγματος δεν πρέπει να υπερβαίνει το 2,5 %.

XIV ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΞΥ-8-ΚΙΝΟΛΕΪΝΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΘΕΪΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό της υδροξυ-8-κινολεΐνης και του θειικού παραγώγου της.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε υδροξυ-8-κινολεΐνη και του θειϊκού άλατός της προσδιοριζόμενη με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

3.1. ***Ανίχνευση***

Πραγματοποιείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

3.2. ***Προσδιορισμός***

Γίνεται με φασματοφωτομετρία στα 410 nm σύμπλοκου χαλκού που λαμβάνεται από αντίδραση με διάλυμα Fehling.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Υδροξυ-8-κινολεΐνη.

4.2. Βενζόλιο (λόγω της τοξικότητας του προϊόντος λαμβάνονται οι κατάλληλες προφυλάξεις).

4.3. Χλωροφόρμιο.

4.4. Διάλυμα υδροξείδιου του νατρίου 50 % m/m.

4.5. Θειικός χαλκός ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

4.6. Διπλό τρυγικό άλας καλίου και νατρίου.

4.7. Υδροχλωρικό οξύ 1 N.

4.8. Θειικό οξύ 1 N.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

4.9. Διάλυμα υδροξειδίου του καλίου 1 N.

4.10. Αιθανόλη.

4.11. 1-δουτανόλη.

4.12. Οξεικό οξύ glacial.

4.13. Υδροχλωρικό οξύ 0,1 N.

4.14. Celite 545 ή ισοδύναμο.

4.15. *Πρότυπα διαλύματα*

4.15.1. Φέρονται 100 mg υδροξυ-8-κινολεΐνης (4.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και διαλύονται σε μικρή ποσότητα θειικού οξέος 1 N (4.8). Συμπληρούνται μέχρι της χαραγής με θειικό οξύ 1 N (4.8).

4.15.2. Φέρονται 100 mg υδροξυ-8-κινολεΐνης (4.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Διαλύονται σε αιθανόλη (4.10). Συμπληρούνται μέχρι της χαραγής με τον ίδιο διαλύτη και μείγνυνται.

4.16. *Διάλυμα* Fehling

Διάλυμα Α

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml ζυγίζονται 7 g θειικού χαλκού (4.5). Διαλύονται σε μικρή ποσότητα νερού, συμπληρούνται μέχρι της χαραγής με νερό και μείγνυνται.

Διάλυμα Β

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, ζυγίζονται 35 g διπλού τρυγικού άλατος καλίου και νατρίου (4.6) και διαλύονται σε 50 ml νερού. Προστίθενται 20 ml υδροξειδίου του νατρίου 50 % (4.4). Συμπληρούνται με νερό μέχρι της χαραγής και μείγνυνται.

Αμέσως πριν τη χρήση, σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml φέρονται με σιφώνι 10 ml διαλύματος Α και 10 ml διαλύματος Β. Συμπληρούνται με νερό μέχρι της χαραγής και μείγνυνται.

4.17. ***Διαλύτες ανάπτυξης***

Διαλύτης Ι: 1-δουτανόλη/οξεικό οξύ/νερό (80:20:20, v/v/v).

Διαλύτης ΙΙ: Χλωροφόρμιο/οξεικό οξύ (95:5, v/v).

4.18. Διάλυμα 1 % χλωριμιδίου διχλωροκινόνης σε αιθανόλη (4.10).

4.19. Διάλυμα ανθρακικού νάτριου 1 % (m/v).

4.20. Διάλυμα 30 % (v/v) αιθανόλης (4.10) σε νερό.

4.21. Διάλυμα δινάτριου άλατος του αιθυλενο-διαμινοτετρα-οξεικού οξέος 5 % (m/v).

4.22. ***Ρυθμιστικό διάλυμα pH 7***

Ζυγίζονται 27 g KH_2PO_4 και 70 g $K_2HPO_4 . 3H_2O$ σε ογκομετρική φιάλη του 1 l. Διαλύονται. Συμπληρούνται μέχρι της χαραγής και μείγνυνται.

4.23. *Πλάκες λεπτής στοιβάδας από silice, έτοιμες για χρήση*

Πάχους 0,25 mm (Kieselgel 60 Merck ή ισοδύναμες). Πριν τη χρήση, κάθε πλάκα ψεκάζεται με 10 ml αντιδραστήριο 4.21 και ξηραίνεται στους 80 °C.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Εσμυρισμένου λαιμού φιάλες με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml.

5.2. Φιάλες ογκομετρικές.

5.3. Σιφώνια διαβαθμολογημένα των 10 και 5 ml.

5.4. Σιφώνια ογκομετρικά των 20, 15, 10 και 5 ml.

5.5. Χοάνες διαχωρισμού των 100, 50 και 25 ml.

5.6. Πτυχωτοί ηθμοί διάμετρου 9 cm.

5.7. Περιστροφικός συμπυκνωτής.

5.8. Ψυκτήρας επαναφοράς με σμόρισμα.

5.9. Φασματοφωτόμετρο.

5.10. Κυψελίδες οπτικής διαδρομής 1 cm.

5.11. Θερμαινόμενος αναδευτήρας.

5.12. Στήλη υάλινη για χρωματογραφία, 160 mm ύψους και 8 mm εσωτερικής διαμέτρου, της οποίας το κατώτερο μέρος είναι εφοδιασμένο με μια στένωση γεμισμένη με δύσμα από υαλοβάμβακα και το ανώτερο άκρο είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να υπάρχει δυνατότητα έκλουσης υπό πίεση.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. ***Ανίχνευση***

6.1.1. *Υγρά δείγματα*

6.1.1.1. Αφού ρυθμίσουμε στο 7,0 το pH ενός μέρους του προς ανάλυση δείγματος αποθέτουμε από αυτό 5 και 10 μl σε καθένα από τα σημεία της γραμμής εκκίνησης μιας πλάκας λεπτής στοιβάδας από gel silice, επεξεργασμένης προηγουμένως όπως υποδεικνύεται στο 4.23.

6.1.1.2. Σε δύο άλλα σημεία της γραμμής εκκίνησης αποθέτουμε 10 και 30 μl του προτύπου διαλύματος (4.15.2), κατόπιν αναπτύσουμε την πλάκα στον ένα από τους δύο διαλύτες (4.17)

6.1.1.3. Όταν το μέτωπο του διαλύτη φθάσει τα 15 cm, η πλάκα ξηραίνεται στους 110 °C επί 15 λεπτά. Κάτω από φως UV (366 nm), οι κηλίδες υδροξυ-8-κινολεΐνης χαρακτηρίζονται από έναν κίτρινο φθορισμό.

6.1.1.4. Η πλάκα ψεκάζεται κατόπιν με ένα υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου 1 % (4.19) και, έπειτα από ξήρανση, με ένα διάλυμα 1 % χλωριμιδίου διχλωροκινόνης (4.18). Η υδροξυ-8-κινολεΐνη εμφανίζεται με μορφή κυανών κηλίδων.

6.1.2. *Δείγματα στερεά και κρέμες*

6.1.2.1. Εναιωρούμε 1 g δείγματος σε 5 ml του ρυθμιστικού διαλύματος pH7 (4.22).

Μεταγγίζουμε με 10 ml χλωροφόρμιου σε διαχωριστική χοάνη και ανακινούμε. Αφού συλλέξουμε τη χλωροφορμική στοιβάδα, εκχυλίζουμε δύο φορές ακόμη το υδατικό αιώρημα με 10 ml χλωροφόρμιου (4.3). Συλλέγουμε και διηθούμε τα χλωροφορμικά διαλύματα σε φιάλη με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml (5.1). Συμπυκνούμε σχεδόν μέχρι ξηρού στον περιστροφικό συμπυκνωτή. Αναδιαλύουμε το υπόλειμμα σε 2 ml χλωροφόρμιου και αποθέτουμε 10 και 30 μl του διαλύματος που πάρθηκε σε πλάκα gel silice (4.23) ενεργώντας όπως υποδεικνύεται στο 6.1.1.1.

6.1.2.2. Αφού αποθέσουμε 10 και 30 μl του διαλύματος-μάρτυρα (4.15.2), ενεργούμε όπως υποδεικνύεται στα 6.1.1.2, 6.1.1.3 και 6.1.1.4.

6.2. ***Προσδιορισμός***

6.2.1. *Δείγματα υγρά*

6.2.1.1. Σε εσμυρισμένη φιάλη με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml, ζυγίζονται 5 g του δείγματος. Προστίθεται 1 ml θειϊκού οξέος 1N (4.8) και συμπυκνούται το μείγμα σχεδόν μέχρι ξηρού υπό μειωμένη πίεση στους 50°C

6.2.1.2. Διαλύουμε αυτό το υπόλειμμα σε 20 ml ζεστού νερού. Μεταφέρουμε σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και ξεπλένουμε τρεις φορές με 20 ml νερού. Συμπληρούμε στα 100 ml με νερό και αναμειγνύουμε.

6.2.1.3. Μεταφέρουμε με σιφώνι 5 ml από αυτό το διάλυμα σε διαχωριστική χοάνη των 50 ml (5.5) Έπειτα από προσθήκη 10 ml διαλύματος Fehling (4.16) εκχυλίζουμε το σύμπλοκο χαλκού που σχηματίστηκε με τρεις φορές από 8ml χλωροφόρμιου (4.3).

6.2.1.4. Συλλέγουμε τις χλωροφορμικές διηθημένες φάσεις σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml (5.2). Συμπληρούμε μέχρι της χαραγής με χλωροφόρμιο (4.3) και ανακινούμε. Μετράμε την οπτική πυκνότητα του κίτρινου διαλύματος στα 410 nm με χλωροφόρμιο ως τυφλό

6.2.2. *Δείγματα στερεά και κρέμες*

6.2.2.1. Σε φιάλη με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml (5.1), ζυγίζονται 0,500 g δείγματος. Προστίθενται 30 ml δενζολίου (4.2) και 20 ml υδροχλωρικού οξέος 1 N (4.7). Ζέονται με ψυκτήρα επί 30 λεπτά υπό ανακίνηση.

6.2.2.2. Μεταφέρουμε το περιεχόμενο της φιάλης σε διαχωριστική χοάνη (5.5) των 100 ml και ξεπλένουμε με 5 ml υδροχλωρικού αξέος 1N (4.7). Μεταφέρουμε την υδάτινη φάση σε φιάλη με σφαιρικό πυθμένα (5.1). Πλύνεται η δενζολική φάση με 5 ml υδροχλωρικού οξέος 1 N (4.7) και συλλέγονται τα ύδατα έκπλυσης μέσα στη φιάλη. Εξακολουθούμε όπως υποδεικνύεται στο 6.2.2.4.

6.2.2.3. Περιπτωση γαλακτωμάτων που παρεμποδίζουν τη συνέχεια της ανάλυσης:

Αναμειγνύουμε 0,500 g δείγματος με 2 g celite 545 (4.14), έτσι που να ληφθεί μια ρευστή σκόνη. Τοποθετούμε το μείγμα σε μικρές δόσεις μέσα στην υάλινη στήλη χρωματογραφίας (5.12). Έπειτα από κάθε προσθήκη το περιεχόμενο της στήλης συμπιέζεται με ελαφρά χτυπήματα. Όταν το σύνολο του μείγματος δείγμα – celite έχει εισαχθεί μέσα στη στήλη, εκλούομε με υδροχλωρικό οξύ 0,1 N (4.13) έτσι που να ληφθούν 10 ml εκλούσματος σε 10 λεπτά περίπου. Αν χρειάζεται μπορούμε να προβούμε σε αυτή την έκλουση εφαρμόζοντας ελαφρά πίεση με άζωτο. Κατά τη διάρκεια της έκλουσης καλό είναι να βεβαιωνόμαστε ότι υπάρχει πάντα υδροχλωρικό οξύ υπεράνω του μείγματος δείγμα –celite. Τα 10 πρώτα ml εκλούσματος υφίστανται κατόπιν επεξεργασία, όπως υποδεικνύεται στο 6.2.2.4.

6.2.2.4. Οι υδατικές φάσεις (6.2.2.2) ή τα εκλούσματα (6.2.2.3) συλλέγονται και συμπυκνούνται σχεδόν μέχρι ξηρού υπό μειωμένη πίεση στον περιστροφικό συμπυκνωτή.

6.2.2.5. Διαλύουμε το υπόλειμμα σε 6 ml του διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 1 N (4.9). Προστίθενται 20 ml υγρού Fehling (4.16) και μεταγγίζουμε σε διαχωριστική χοάνη των 50 ml (5.5) Πλύνεται η φιάλη με 8 ml χλωροφόρμιου (4.3) και μεταγγίζονται μέσα στη διαχωριστική χοάνη. Έπειτα από ανακίνηση, η χλωροφορμική φάση διηθείται και συλλέγεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml (5.2).

6.2.2.6. Η υδατική φάση εκχυλίζεται και πάλι με τρεις φορές από 8 ml χλωροφόρμιο (4.3). Οι χλωροφορμικές φάσεις διηθούνται και συλλέγονται στην ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Συμπληρούμε μέχρι τη χαραγή με χλωροφόρμιο και ανακινούμε. Μετράται η οπτική πυκνότητα του κίτρινου διαλύματος στα 410 nm με χλωροφόρμιο, ως τυφλό.

7. ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Μέσα σε φιάλες με σφαιρικό πυθμένα των 100 ml (5.1), που περιέχουν καθεμία 3 ml από ένα υδατικό διάλυμα αιθανόλης 30 % (4.20), εισάγονται με σιφώνι 5, 10, 15 και 20 ml από το διάλυμα-μάρτυρα (4.15.1) και ενεργούμε όπως υποδεικνύεται στο 6.2.1.

8. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

8.1. ***Δείγματα υγρά***

Υδροξυ-8-κινολεΐνη % (m/m) $= \frac{a}{m} \times 100$

όπου:

a: ο αριθμός των mg υδροξυ-8-κινολεΐνης υπολογισμένων από την καμπύλη αναφοράς (7),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.2.1.1).

8.2. ***Δείγματα στερεά και κρέμες***

Υδροξυ-8-κινολεΐνη % (m/m) $= \frac{2a}{m} \times 100$

όπου:

a: ο αριθμός των mg υδροξυ-8-κινολεΐνης υπολογισμένων από την καμπύλη αναφοράς (7),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.2.2.1).

9. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ([1])

Για μια περιεκτικότητα σε υδροξυ-8-κινολεΐνη της τάξης του 0,3 %, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,02 %.

XV ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό της ελεύθερης αμμωνίας στο σύνολο των καλλυντικών.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε αμμωνία προσδιοριζόμενη σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Ένα διάλυμα χλωριούχου βαρίου προστίθεται στο καλλυντικό σε περιβάλλον μεθανόλης - νερού. Το ίζημα που ενδεχόμενα σχηματίζεται διηθείται ή φυγοκεντρείται. Με αυτό τον τρόπο ενέργειας αποφεύγεται, κατά τη διάρκεια της απόσταξης με υδρατμό, να συμπαρασυρθούν ορισμένα άλατα αμμωνίου όπως ανθρακικά, όξινα ανθρακικά, άλατα λιπαρών οξέων κλπ., με εξαίρεση το οξεικό αμμώνιο.

Η αμμωνία αποστάζεται μεθ' υδρατμών από το διήθημα ή το υπερκείμενο υγρό και προσδιορίζεται με εκανογκομέτρηση μέχρις αλλαγής του χρώματος του δείκτου ή με ογκομετρική αγωγιμομετρία.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Μεθανόλη.

4.2. Διάλυμα χλωριούχου βαρίου με δύο μόρια νερού 25 % (m/v).

4.3. Διάλυμα ορθο-βορικού οξέος 4 % (m/v).

4.4. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειικού οξέος 0,5 N.

4.5. Υγρό αντιαφριστικό.

4.6. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,5 N.

4.7. Δείκτης: Μείγνυνται 5 ml ενός διαλύματος ερυθρού μεθυλίου, 0,1 % σε αιθανόλη, και 2 ml ενός διαλύματος κυανού του μεθυλενίου, 0,1 % σε νερό.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Φυγόκεντροι με κλειστούς σωλήνες.

5.3. Συσκευή απόσταξης με ατμό.

5.4. Ποτενσιόμετρο

5.5. Ηλεκτρόδιο υάλου και ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, ζυγίζουμε με ακρίβεια 1 mg μια μάζα δείγματος (m) που αντιστοιχεί το πολύ σε 150 mg NH_3.

6.2. Προστίθενται:

10 ml νερό,

10 ml μεθανόλη (4.1),

10 ml διάλυμα χλωριούχου βαρίου (4.2).

Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με μεθανόλη (4.1).

6.3. Ομογενοποιούμε και αφήνουμε μία νύχτα στο ψυγείο (5°C)

6.4. Το διάλυμα ακόμη κρύο διηθείται ή φυγοκεντρείται σε κλειστούς σωλήνες επί 10 λεπτά, έτσι που να ληφθεί ένα διαυγές υπερκείμενο υγρό.

6.5. Εισάγονται με σιφώνι 40 ml του διαυγούς διαλύματος στη συσκευή απόσταξης (5.3) και κατόπιν, ενδεχόμενα, 0,5 ml αντιαφριστικού (4.5).

6.6. Αποστάζουμε και συλλέγουμε 200 ml απόσταγμα σε ποτήρι των 250 ml που περιέχει 10 ml θειικό οξύ 0,5 N (4.4) και 0,1 ml δείκτη (4.7).

6.7. Επανογκομετρείται η περίσσεια του θειϊκού οξέος με το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου (4.6).

6.8. *Σημείωση:*

Σε περίπτωση ποτενσιομετρικού προσδιορισμού συλλέγονται 200 ml αποστάγματος σε ποτήρι των 250 ml που περιέχει 25 ml διάλυμα ορθοβορικού οξέος (4.3) και ογκομετρείται με το θειικό οξύ 0,5 N (4.4).

([1]) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

7.1. ***Προσδιορισμός με επανογκομέτρηση με δείκτη***

Έστω:

V_1 (ml): ο όγκος του διαλύματος του υδροξειδίου του νατρίου 0,5 N (4.6) που χρησιμοποιήθηκε,

T_1: ο τίτλος του διαλύματος υδροξείδιου του νατρίου 0,5 N (4.6),

T_2: ο τίτλος του διαλύματος του θειικού οξέος 0,5 N (4.4),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.1).

$$NH_3\ \%\ (m/m) = \frac{(10\,T_2 - V_1 T_1) \times 17 \times 100}{0{,}4\ m} = \frac{(10\,T_2 - V_1 T_1) \times 4250}{m}$$

7.2. ***Άμεσος ποτενσιομετρικός προσδιορισμός***

Έστω:

V_2 (ml): ο όγκος του διαλύματος του θειικού οξέος 0,5 N (4.4) που χρησιμοποιήθηκε,

T_2: ο τίτλος του διαλύματος του θειικού οξέος 0,5 N (4.4),

m (mg): η μάζα του δείγματος (6.1).

$$NH_3\ \%\ (m/m) = \frac{V_2 T_2 \times 17 \times 100}{0{,}4\ m} = \frac{V_2 T_2 \times 4250}{m}$$

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ([1])

Για περιεκτικότητα σε NH_3 της τάξης του 6%, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιοοισμών πραγματοποιημένων στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,6%.

XVI. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή είναι εφαρμόσιμη για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του νιτρομεθανίου στα καλλυντικά τα συσκευασμένα με μορφή aerosol, για συγκέντρωση κατώτερη ή ίση με 0,3%.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε νιτρομεθάνιο προσδιορισμένη με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται σε επί τοις εκατό κατά μάζα στο σύνολο του περιεχομένου του aerosol.

3. ΑΡΧΗ

Το νιτρομεθάνιο ανιχνεύεται με χρωστική αντίδραση. Ο προσδιορισμός του πραγματοποιείται με αεριοχρωματογραφία έπειτα από προσθήκη εσωτερικού προτύπου.

4. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

4.1. ***Αντιδραστήρια***

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1.1. Διάλυμα υδροξείδου του νατρίου 0,5 N.

4.1.2. *Αντιδραστήριο Folin:*

Διαλύονται στο νερό 0,1 g μετά νατρίου άλατος του 1,2-ναφθοκινονο-σουλφονικού-4-οξέος και φέρονται στα 100 ml.

4.2. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Προσθέτουμε 10 ml 4.1.1 και 1 ml 4.1.2 σε 1 ml δείγματος. Μια ιώδης χρώση υποδεικνύει την παρουσία νιτρομεθάνιου.

5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

5.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

5.1.1. Χλωροφόρμιο (εσωτερικό πρότυπο αριθ. 1).

5.1.2. 2,4-διμεθυλοεπτάνιο (εσωτερικό πρότυπο αριθ. 2).

5.1.3. Αιθανόλη 95 %.

5.1.4. Νιτρομεθάνιο.

5.1.5. *Διάλυμα αναφοράς χλωροφορμίου*

Σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml προζυγισμένη εισάγουμε 650 mg περίπου χλωροφόρμιο (5.1.1). Ζυγίζουμε εκ νέου με προσοχή τη φιάλη και το περιεχόμενό της. Συμπληρούμε στα 25 ml με αιθανόλη 95% (5.1.3). Ζυγίζουμε και υπολογίζουμε την επί τοις εκατό μάζα χλωροφόρμιου σε αυτό το διάλυμα.

5.1.6. *Διάλυμα αναφοράς διμεθυλοεπτανίου*

Ενεργούμε όπως για το διάλυμα αναφοράς του χλωροφορμίου, αλλά εισάγουμε 270 mg 2,4-διμεθυλοεπτάνιο (5.1.2) σε φιάλη ογκομετρική των 25 ml.

5.2. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.2.1. Αεριοχρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

([1]) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

5.2.2. Διάταξη για δειγματοληψία σε aérosol (φιάλη μεταφοράς, μικροσύριγγα, προσαρμοστής κλπ.), όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο II του παραρτήματος της οδηγίας 80/1335/ΕΟΚ της Επιτροπής της 22ας Δεκεμβρίου 1980 (1).

5.2.3. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.3.1. *Προετοιμασία του δείγματος*

Σε φιάλη μεταφοράς των 100 ml προζυγισμένη και καθαρισμένη με αέρα (κατά τον τρόπο ενέργειας που περιγράφεται στην παράγραφο 5.4 του κεφαλαίου II του παραρτήματος της οδηγίας 80/1335/ΕΟΚ) ή μέσα στην οποία έχουμε κάνει κενό, εισάγουμε 5 ml περίπου από το ένα ή το άλλο εσωτερικό πρότυπο (5.1.5 ή 5.1.6). Χρησιμοποιούμε σύριγγα υάλινη των 10 ή 20 ml χωρίς βελόνα, προσαρμοσμένη στο σκεύος μεταφοράς κατά την τεχνική που περιγράφεται στην παράγραφο 5, κεφάλαιο II της οδηγίας που αναφέραμε.

Με την ίδια τεχνική, εισάγουμε στη φιάλη 50 g περίπου από το περιεχόμενο του δείγματος aérosol. Ζυγίζουμε εκ νέου προκειμένου να προσδιορίσουμε την ποσότητα δείγματος που εισαγάγαμε. Αναμειγνύουμε προσεκτικά. Ενίουμε 10 μl περίπου χρησιμοποιώντας τη μικροσύριγγα (5.2.2). Προβαίνουμε σε 5 ενέσεις.

5.3.2. *Προετοιμασία προτύπου*

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, ζυγίζουμε με ακρίβεια 500 mg περίπου νιτρομεθάνιο (5.1.4) με 500 mg χλωροφόρμιο (5.1.1) ή 210 mg 2,4-διμεθυλεπτάνιο (5.1.2). Φέρουμε μέχρι τη χαραγή με αιθανόλη 95 % (5.1.3). Αναμειγνύουμε προσεκτικά. Εισάγουμε 5 ml από αυτό το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 20 ml. Φέρουμε μέχρι τη χαραγή με αιθανόλη 95 % (5.1.3). Ενίουμε 10 μl περίπου χρησιμοποιώντας τη μικροσύριγγα (5.2.2). Προβαίνουμε σε 5 ενέσεις.

5.3.3. *Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας*

5.3.3.1. Στήλη

Πρόκειται για στήλη από δύο μέρη που το πρώτο περιέχει φθαλικό δι-δεκύλιο πάνω σε Gas Chrom Q σαν στατική φάση, το δεύτερο Ucon 50 HB 280X πάνω σε Chrom Q σαν στατική φάση. Η διπλή στήλη που παρασκευάστηκε κατά τα παραπάνω πρέπει να δίνει ένα διαχωρισμό (R) ίσο ή μεγαλύτερο από 1,5, λαμβανομένου υπόψη ότι:

$$R = 2\,\frac{d'r_2 - d'r_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

r_1 και r_2: χρόνοι κατακράτησης σε min,

W_1 και W_2: ευ ρος κορυφών στο μέσο του ύψους σε mm,

d': ταχύτητα εκτύλιξης σε mm/min.

Σαν παράδειγμα, τα παρακάτω δύο τμήματα δίνουν τον επιζητούμενο διαχωρισμό:

Μέρος Α:

υλικό: ανοξείδωτος χάλυβας,
μήκος: 1,5 m,
διάμετρος: 3 mm,
πλήρωση: 20% φθαλικό δι-δεκύλιο πάνω σε Chrom Q, 100-120 mesh.

Μέρος Β:

υλικό: ανοξείδωτος χάλυβας,
μήκος: 1,5 m,
διάμετρος: 3 mm,
πλήρωση 20% Ucon 50 HB 280X πάνω σε Gas Chrom Q, 100-120 mesh.

5.3.3.2. Ανιχνευτής — Ιονισμός φλόγας

Το ηλεκτρόμετρο του ανιχνευτή μπορεί να τοποθετείται σε μια ευαισθησία 8×10^{-10} A.

5.3.3.3. Θερμοκρασίες

διάταξη εισόδου: 150°C.
Ανιχνευτής: 150 °C.
Στήλη: μεταξύ 50 °C και 80 °C ανάλογα με τον τύπο της στήλης και της συσκευής.

5.3.3.4. Αέρια

Φέρον αέριο: άζωτο.
Πίεση: 2,1 bar.
Παροχή: 40 ml/min.
Ανιχνευτής: αέριο που συνιστάται από τον κατασκευαστή.

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

6.1. *Συντελεστής απόκρισης νιτρομεθάνιου, υπολογισμένος σε αναφορά προς το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε.*

Αν n παριστά το νιτρομεθάνιο:
K_n: το συντελεστή της απόκρισης
M'_n: τη μάζα του σε g μέσα στο μείγμα,
S'_n: την επιφάνεια της κορυφής του.

αν c παριστά το εσωτερικό πρότυπο (χλωροφόρμιο ή 2,4-διμεθυλοεπτάνιο):
m'_c: τη μάζα του σε g μέσα στο μείγμα,
S'_c: την επιφάνεια της κορυφής του,

ο τύπος θα είναι:

$$k_n = \frac{m'_n}{m'_c} \times \frac{S'_c}{S'_n}$$

(Το k_n εξαρτάται από τη συσκευή.)

6.2. *Συγκέντρωση του νιτρομεθάνιου στο δείγμα*

Αν n παριστά το νιτρομεθάνιο:
K_n: ο συντελεστής της απόκρισης
S_n: η επιφάνεια της κορυφής του·

αν c παριστά το εσωτερικό πρότυπο (χλωροφόρμιο ή 2,4-διμεθυλοεπτάνιο):
m_c: η μάζα του σε g στο μείγμα,
S_c: η επιφάνεια της κορυφής του,
M: η μάζα του σε g δείγματος aérosol που έχει μεταφερθεί,

το εκατοστιαίο ποσοστό m/m νιτρομεθάνιου μέσα στο δείγμα θα είναι ίσο με:

$$\frac{m_c}{M} \cdot \frac{k_n \cdot S_n}{S_c} \cdot 100$$

7. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε νιτρομεθάνιο της τάξης του 0,3% (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,03 %.

XVII ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΓΛΥΚΟΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΚΑΤΣΑΡΩΜΑ Ή ΤΟ ΙΣΙΩΜΑ ΤΩΝ ΜΑΛΛΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑ ΑΠΟΤΡΙΧΩΤΙΚΑ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του θειογλυκολικού οξέος στα προϊόντα για το κατσάρωμα ή το ίσιωμα των μαλλιών και τα αποτριχωτικά, παρουσία, ενδεχόμενα, άλλων αναγωγικών.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειογλυκολικό οξύ, προσδιορισμένη σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Το θειογλυκολικό οξύ ανιχνεύεται είτε με χρωστική αντίδραση είτε με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας. Ο προσδιορισμός του πραγματοποιείται είτε με ιωδιομετρία είτε με αεριοχρωματογραφία.

4. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

4.1. ***Ανίχνευση με χημικό οξύ***

4.1.1. *Αντιδραστήρια*

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1.1.1. Χάρτης ποτισμένος με οξεικό μόλυβδο.

4.1.1.2. Διαδικασία

4.1.2. *Τρόπος ενέργειας*

4.1.2.1. Ανίχνευση του θειογλυκολικού οξέος με χρωστική αντίδραση με οξεικό μόλυβδο.

Αποθέτουμε μία σταγόνα δείγματος προς ανάλυση πάνω σε χάρτη οξεικού μολύβδου (4.1.1.1). Αν λάβουμε μια χρώση έντονη κίτρινη έχουμε πιθανή παρουσία θειογλυκολικού οξέος.

Ευαισθησία: 0,5 %.

4.1.2.2. Χαρακτηρισμός θειούχων με σχηματισμό H_2S έπειτα από οξίνιση

Σε δοκιμαστικό σωλήνα, εισάγονται μερικά mg του προς μελέτη δείγματος. Προστίθενται 2 ml αποσταγμένου νερού και 1 ml HCl 1:1 (4.1.1.2). Παρατηρείται έκλυση H_2S αναγνωριζόμενη από την οσμή και από το σχηματισμό μαύρου ιζήματος PbS πάνω σε χαρτί ποτισμένο με οξεικό μόλυβδο (4.1.1.1).

Ευαισθησία: 50 ppm.

4.1.2.3. Χαρακτηρισμός θειωδών με σχηματισμό SO_2 έπειτα από οξίνιση

Ενεργούμε όπως στο 4.1.2.2. Φέρουμε σε βρασμό. Το SO_2 αναγνωρίζεται από την οσμή και τις αναγωγικές του ιδιότητες έναντι MnO_4^- για παράδειγμα.

4.2. ***Ανίχνευση με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας***

4.2.1. *Αντιδραστήρια*

Όλα τα αντιδραστήρια, πλην αντίθετης μνείας, πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.2.1.1. Θειογλυκολικό οξύ ελεγμένο ιωδιομετρικά: καθαρότητα > 98 % (ATG).

4.2.1.2. Διθειογλυκολικό οξύ: καθαρότητα > 99 % (ADTG).

4.2.1.3. Θειογαλακτικό οξύ: καθαρότητα >95 % (ATL).

4.2.1.4. 3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ: καθαρότητα >98 % (AMP).

4.2.1.5. 1-θειογλυκερίνη: καθαρότητα > 98 % (TG).

4.2.1.6. Πλάκες Silica gel G-HR έτοιμες για χρήση πάχους 0,25 mm ενεργοποιημένες στους 110°C επί 30 λεπτά.

4.2.1.7. Πλάκες οξειδίου του αργιλίου F 254, τύπος E Merck (ή ισοδύναμο) έτοιμες για χρήση πάχους 0,25 mm.

4.2.1.8. Υδροχλωρικό οξύ πυκνό (d_4^{20} = 1,19).

4.2.1.9. Οξεικό αιθύλιο.

4.2.1.10. Χλωροφόρμιο.

4.2.1.11. Δυσοπροπυλαιθέρας.

4.2.1.12. Τετραχλωράνθρακας.

4.2.1.13. Οξεικό οξύ glacial.

4.2.1.14. Υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου 1 % (m/v).

4.2.1.15. Υδατικό διάλυμα χλωριούχου ψευδάργυρου 0,1 % (m/v).

(1) ΕΕ αριθ. L 383 της 31. 12. 1980, σ. 27.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

4.2.1.16. Διαλύτες ανάπτυξης

4.2.1.16.1. Οξεικό αιθύλιο — χλωροφόρμιο — διισοπροπυλαιθέρας — οξεικό οξύ glacial (20:20:10:10) (κατ' όγκον).

4.2.1.16.2. Χλωροφόρμιο — οξεικό οξύ glacial (90:20) (κατ' όγκον).

4.2.1.17. Διαλύματα εμφάνισης

4.2.1.17.1. Αναμειγνύουμε αμέσως πριν τη χρήση ίσους όγκους από το διάλυμα 4.2.1.14 και το διάλυμα 4.2.1.15.

4.2.1.17.2. Διάλυμα 6ρωμίου 5 % (m/v): Διαλύονται 5 g βρωμίου σε 100 ml CCl_4 (4.2.1.12).

4.2.1.17.3. Διάλυμα φλουορεσκεΐνης 0,1 % (m/v): Διαλύονται 100 mg φλουορεσκεΐνης σε 100 ml αιθανόλης 95 %.

4.2.1.17.4. Υδατικό διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου 10 % (m/v).

4.2.1.18. Διαλύματα αναφοράς

4.2.1.18.1. Υδατικό διάλυμα θειογλυκολικού οξέος 0,4 % (m/v).

4.2.1.18.2. Υδατικό διάλυμα διθειογλυκολικού οξέος 0,4 % (m/v).

4.2.1.18.3. Υδατικό διάλυμα θειογαλακτικού οξέος 0,4 % (m/v).

4.2.1.18.4. Υδατικό διάλυμα 3-μερκαπτοπροπιονικού οξέος 0,4 % (m/v).

4.2.1.18.5. Υδατικό διάλυμα 1-θειογλυκερίνης 0,4 % (m/v).

4.2.2. *Εξοπλισμός*

Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

4.2.3. Διαδικασία

4.2.3.1. Επεξεργασία των δειγμάτων

Οξινίζουμε με μερικές σταγόνες υδροχλωρικού οξέος (4.2.1.8) μέχρι pH 1 και διηθούμε αν χρειάζεται. Σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να οδηγούμεθα σε αραίωση του δείγματος. Σε αυτές τις περιπτώσεις οξινίζουμε με υδροχλωρικό οξύ πριν πραγματοποιήσουμε την αραίωση.

4.2.3.2. Ανάπτυξη

Αποθέτουμε πάνω στην πλάκα 1 μl από το διάλυμα δείγματος 4.2.3.1 και 1 μl από καθένα από τα πέντε διαλύματα αναφοράς (4.2.1.18). Ξηραίνουμε προσεκτικά με ασθενές ρεύμα αζώτου και αναπτύσσουμε με τους διαλύτες ανάπτυξης 4.2.1.16.1 ή 4.2.1.16.2. Ξηραίνουμε το συντομότερο δυνατό κάτω από άζωτο, έτσι που να αποφευχθεί οξείδωση των θειολών.

4.2.3.3. Εμφάνιση

Ψεκάζουμε πάνω στην πλάκα το αντιδραστήριο 4.2.1.17.1 ή 4.2.1.17.3 ή 4.2.1.17.4. Όταν η πλάκα έχει ψεκαστεί με το αντιδραστήριο 4.2.1.17.3, τοποθετείται σε κορεσμένο με βρώμιο θάλαμο (4.2.1.17.2) μέχρις ότου οι κηλίδες καταστούν ορατές. Όταν η πλάκα έχει ψεκαστεί με το αντιδραστήριο 4.2.1.17.4, η εμφάνιση δεν θα είναι καλή παρά μόνο αν ο χρόνος ξήρανσης της στοιβάδας δεν έχει υπερβεί 1/2 της ώρας.

4.2.3.4. Αξιολόγηση

Συγκρίνουμε τις τιμές των Rf και τα χρώματα των διαλυμάτων αναφοράς με εκείνα του διαλύματος δείγματος. Τα μέσα Rf επί στοιβάδας silice δίδονται παρακάτω ενδεικτικά και δεν έχουν παρά μια συγκριτική αξία. Στην πράξη εξαρτώνται:

— από την κατάσταση ενεργοποίησης της στοιβάδας τη στιγμή της χρωματογραφίας,
— από τη θερμοκρασία του θαλάμου χρωματογραφίας.

Πίνακας Rf για στοιβάδα silice

	Διαλύτες ανάπτυξης	
	4.2.1.16.1	4.2.1.16.2
Θειογλυκολικό οξύ	0,25	0,80
Θειογαλακτικό οξύ	0,40	0,95
Διθειογλυκολικό οξύ	0,00	0,35
3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ	0,45	0,95
1-θειογλυκερίνη	0,45	0,35

5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ (*)

Αρχίζουμε πάντα με μια ιωδιομετρία.

5.1. ***Ιωδιομετρία***

5.1.1. *Αρχή*

Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται με οξείδωση της ομάδας SH με το I_2 σε όξινο περιβάλλον σύμφωνα με την αντίδραση:



$$2HOOC\text{-}CH_2SH + I_2 \rightarrow (HOOC\text{-}CH_2\text{-}S)_2 + 2I^- + 2H^+$$

5.1.2. *Αντιδραστήρια*

Τιτλοδοτημένο διάλυμα ιωδίου 0,1 N.

5.1.3. *Εξοπλισμός*

Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.1.4. Διαδικασία

Σε κωνική κλειόμενη φιάλη των 150 ml που περιέχει 50 ml απεσταγμένου νερού, ζυγίζονται με ακρίβεια 0,500 έως 1 g δείγματος.

Προστίθενται 5 ml HCl 1:1 (4.1.1.2) (pH του διαλύματος πλησίον στο 0) και ογκομετρούμε με το ιώδιο 0,1 N (5.1.2) μέχρις εμφανίσεως κίτρινης χροιάς. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε δείκτη (άμυλο, χλωροφόρμιο).

5.1.5. *Υπολογισμός*

Η περιεκτικότητα σε θειογλυκολικό οξύ υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$\% (m/m) = \frac{92 \cdot n \cdot 100}{1000 \cdot 10 \cdot m} = \frac{0{,}92\,n}{m}$$

όπου:

m: η μάζα σε g του υποδείγματος,

n: ο όγκος του ιωδίου 0,1 N που καταναλώθηκε.

5.1.6. *Παρατήρηση*

Αν το αποτέλεσμα, υπολογισμένο σε θειογλυκολικό οξύ είναι κατώτερο από 0,1 % στις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις, δεν χρειάζεται να προχωρήσουμε σε άλλους υπολογισμούς. Αν το αποτέλεσμα είναι ίσο ή ανώτερο από τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις και αν η ανίχνευση έδειξε την παρουσία πολλών αναγωγικών, είναι πλέον απαραίτητο να προχωρήσουμε σε προσδιορισμό με αεριοχρωματογραφία.

5.2. Αεριοχρωματογραφία

5.2.1. *Αρχή*

Το θειογλυκολικό οξύ διαχωρίζεται από το έκδοχο με καταβύθιση με μορφή μερκαπτίδιου του καδμίου.

Έπειτα από μεθυλίωση με διαζωμεθάνιο παρασκευασμένο είτε αμέσως πριν τη χρήση είτε από προηγουμένως σε αιθερικό διάλυμα, το μεθυλιωμένο παράγωγο του θειογλυκολικού οξέος προσδιορίζεται με χρωματογραφία αέρια/υγρή με καπρυλικό μεθύλιο σαν εσωτερικό πρότυπο.

5.2.2. *Αντιδραστήρια*

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

5.2.2.1. Θειογλυκολικό οξύ, καθαρό (γνωστού τίτλου).

5.2.2.2. Υδροχλωρικό οξύ πυκνό $d_4^{20} = 1{,}19$.

5.2.2.3. Μεθανόλη.

5.2.2.4. Υδατικό διάλυμα οξεικού καδμίου $2H_2O$, 10 % (m/v).

5.2.2.5. Διάλυμα καπρυλικού μεθυλίου 2 % (m/v) σε μεθανόλη.

5.2.2.6. Οξεικό ρυθμιστικό διάλυμα pH 5:
οξεικό νάτριο, $3H_2O$: 77 g,
οξεικό οξύ glacial: 27,5 ml,
απιονισμένο νερό q.s.q.: 1 l.

5.2.2.7. Πρόσφατο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 3 N σε μεθανόλη.

5.2.2.8. N-μεθυλο-N-νιτρωδο-N'-νιτρογουανιδίνη.

5.2.2.9. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 5 N.

5.2.2.10. Τιτλοδοτημένο διάλυμα ιωδίου 0,1 N.

5.2.2.11. Διαιθυλοξείδιο.

5.2.2.12. Διάλυμα διαζωμεθάνιου παρασκευασμένο από N-μεθυλο-N-νιτρωδο-p. τολουολοσουλφοναμίδιο κατά Fieser (Reagents for organic synthesis, Ed. Wiley 1967)

Το διάλυμα που λαμβάνεται περιέχει περίπου 1,5 g διαζωμεθάνιο σε 100 ml διαιθυλοξείδιο (5.2.2.11). Επειδή το διαζωμεθάνιο είναι αεριο τοξικό και πολύ ασταθές, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν όλα τα πειράματα κάτω από ισχυρό απαγωγό και επίσης να αποφευχθεί η χρησιμοποίηση σκευών με εσμυρισμένες συνδεσμολογίες.

5.2.3. *Εξοπλισμός*

5.2.3.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2.3.2. Διάταξη για παρασκευή διαζωμεθάνιου αμέσως πριν τη χρήση (An. Chem. 45, 1973, 2302).

5.2.3.3. Διάταξη για από πριν παρασκευή διαζωμεθάνιου κατά Fieser.

5.2.4. *Προετοιμασία του δείγματος*

Σε σωλήνα φυγοκέντρησης των 50 ml ζυγίζουμε με ακρίβεια μάζα του δείγματος τέτοια που η υποτιθέμενη ποσότητα θειογλυκολικού οξέος να είναι της τάξης των 50 έως 70 mg. Οξινίζουμε με μερικές σταγόνες πυκνού HCl (5.2.2.2) μέχρι λήψεως pH γειτονικού στο 3.

Προσθέτουμε: 5 ml απιονισμένο νερό,
10 ml οξεικού ρυθμιστικού διαλύματος (5.2.2.6).

Εξακριβώνουμε με χάρτινο δείκτη ότι το pH είναι γειτονικό στο 5.

Κατόπιν προσθέτουμε 5 ml διαλύματος οξεικού καδμίου (5.2.2.4).

Περιμένουμε 10 λεπτά και φυγοκεντρούμε επί 15 τουλάχιστον λεπτά στα 4 000 g. Διαχωρίζουμε το υπερκείμενο υγρό Μπορεί να συμβεί το υγρό τούτο να περιέχει ένα αδιάλυτο λιπαρό (περίπτωση κρέμας), που δεν πρέπει να συγχυστεί με το μερκαπτίδιο του καδμίου που έχει συγκεντρωθεί με ενιαίο τρόπο στον πυθμένα του σωλήνα.

Εξακριβώνουμε την απουσία ιζήματος με προσθήκη μέσα στο υπερκείμενο υγρό μερικών σταγόνων διαλύματος οξεικού καδμίου (5.2.2.4) Στην περίπτωση όπου οι προηγούμενες διερευνήσεις δείξουν απουσία αναγωγικών παραγόντων άλλων από θειόλες, εξακριβώνουμε με ιωδιομετρία ότι η παρουσία θειολών στο υπερκείμενο υγρό δεν υπερβαίνει το 6 έως 8% της αρχικής ποσότητας.

Στο σωλήνα φυγοκέντρησης που περιέχει το ίζημα εισάγονται 10 ml μεθανόλης (5.2.2.3), κατανέμεται ομοιόμορφα το ίζημα με τη βοήθεια ράβδου, φυγοκεντρούμε εκ νέου επί 15 τουλάχιστον λεπτά στα 4.000 rpm. Μεταγγίζουμε το υπερκείμενο υγρό και εξακριβώνουμε με ιωδιομέτρια την απουσία θειολών.

Ένα δεύτερο πλύσιμο πραγματοποιείται με τις ίδιες συνθήκες.

Στο σωλήνα φυγοκέντρησης, πάντοτε, προστίθενται:

— 2 ml διαλύματος καπρυλικού μεθυλίου (5.2.2.5),
— 5 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος σε μεθανόλη (5.2.2.7).

Διαλύουμε πλήρως το μερκαπτίδιο (δυνατόν να συμβεί να παραμείνει ένα μικρό ποσοστό αδιάλυτου που θα οφείλεται στο έκδοχο). Αυτό είναι το διάλυμα S.

Σε ένα μέρος του διαλύματος S εξακριβώνουμε ιωδιομετρικά την περιεκτικότητα σε θειόλες που πρέπει ναι είναι τουλάχιστον ίση με το 90 % εκείνης που λήφθηκε στο σημείο 5.1.

5.2.5. *Μεθυλίωση*

Η μεθυλίωση πραγματοποιείται είτε αμέσως πριν από τη χρήση, κατά τη μέθοδο που περιγράφεται στο σημείο 5.2.5.1, είτε με τη βοήθεια ενός διαλύματος διαζωμεθάνιου παρασκευασμένου από πριν κατά το σημείο 5.2.5.2.

5.2.5.1. Μεθυλίωση αμέσως πριν από τη χρήση

Μέσα στη διάταξη (5.2.3.2) που περιέχει 1 ml διαιθυλοξειδίου (5.2.2.11), εισάγουμε 50 μl από το διάλυμα S. Μεθυλιώνουμε κατά τη μέθοδο που αναφέρεται στο σημείο 5.2.3.2 με 300 mg N-μεθυλο-N-νιτρωδο-N'-νιτρογουανιδίνη (5.2.2.8).

Έπειτα από 15 λεπτά, εξακριβώνουμε ότι το διάλυμα περιέχει περίσσεια διαζωμεθάνιου (διάλυμα κίτρινο) και μεταγγίζουμε σε φιαλίδιο των 2 ml κλειόμενο ερμητικά. Το φιαλίδιο τοποθετείται σε ψυγείο επί μία νύκτα.

(*) *Σημείωση:* Ο προσδιορισμός του θειογλυκολικού οξέος πρέπει να γίνει σε προϊόντα που δεν έχουν ακόμη χρησιμοποιηθεί και είναι πρόσφατα αποσφραγισμένα, έτσι ώστε να αποφευχθεί κάθε οξείδωση.

Πραγματοποιούμε ταυτόχρονα δύο μεθυλιώσεις.

5.2.5.2. Μεθυλίωση με το διάλυμα διαζωμεθάνιου παρασκευασμένο από πριν (5.2.2.12)

Σε κλειόμενη φιάλη των 5 ml εισάγεται 1 ml διαζωμεθάνιου (5.2.2.12), κατόπιν 50 μl διαλύματος S. Αφήνουμε σε ψυγείο επί μία νύκτα.

5.2.6. *Προετοιμασία του προτύπου*

Παρασκευάζουμε ένα πρότυπο διάλυμα θειογλυκολικού οξέος γνωστού τίτλου που περιέχει περίπου 60 mg θειογλυκολικού οξέος σε έναν όγκο 2 ml.

Αυτό είναι το διάλυμα E.

Προβαίνουμε στην καθίζηση, στους προσδιορισμούς και στη μεθυλίωση όπως υποδεικνύεται στα σημεία 5.2.4 και 5.2.5.

5.2.7. *Συνθήκες αεριοχρωματογραφίας*

5.2.7.1. Στήλη: Υλικό: ανοξείδωτος χάλυβας.
Μήκος: 2 m.
Εσωτερική διάμετρος: 3 mm.

5.2.7.2. Πλήρωση: Φθαλικό διδεκύλιο 20 % πάνω σε Chrom WAN 80-100 mesh.

5.2.7.3. Ανιχνευτής:

Ιονισμός φλόγας.

Είναι καλύτερα το ηλεκτρόμετρο να τοποθετείται σε ευαισθησία από 8×10^{-10}A.

5.2.7.4. Αέρια:

φέρον αέριο: άζωτο: πίεση 2,2 bar,
παροχή 35 ml/min·

βοηθητικό αέριο: υδρογόνο: πίεση 1,8 bar,
παροχή 15 ml/min·

ανιχνευτής: αέριο που συνιστάται από τον παρασκευαστή.

5.2.7.5. Θερμοκρασίες:

διάταξη εισαγωγής: 200°C

ανιχνευτής: 200 °C

στήλη: 90 °C

5.2.7.6. Καταγραφέας:

εκτύλιξη: 5 mm/min

5.2.7.7. Ενιέμενη ποσότητα: 3ml. μ

Γίνονται πέντε πειράματα σε κάθε μεθυλιωμένο δείγμα.

5.2.7.8. Οι συνθήκες χρωματογραφίας δίδονται ενδεικτικά και επιτρέπουν να ληφθεί ένας διαχωρισμός R > 1,5, δεδομένου ότι:

$$R = 2\,\frac{d'r_2 - d'r_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

r_1 και r_2 : χρόνοι κατακράτησης σε min,
W_1 και W_2: εύρος κορυφών στο μισό του ύψους σε mm,
d': ταχύτητα εκτύλιξης σε mm/min.

Συνιστάται να πειραματισθεί η χρωματογραφία με ένα πρόγραμμα από 90 στους 150 °C, με 10 °C/min, προκειμένου να αποφευχθούν οι ουσίες που δυνατόν να παρέμβουν κατά τις μετρήσεις που ακολουθούν.

5.2.8. *Υπολογισμοί*

5.2.8.1. Συντελεστής αναλογίας του θειογλυκολικού οξέος

Υπολογίζεται σε σχέση με το καπρυλικό μεθύλιο ξεκινώντας από πρότυπο μείγμα.

Έστω:

t: το θειογλυκολικό οξύ,
k_t: ο συντελεστής του αναλογίας,
m'_t: η μάζα του (σε mg) στο μείγμα,
S'_t: η επιφάνεια της κορυφής του,
c: το καπρυλικό μεθύλιο,
m'_c: η μάζα του (σε mg) στο μείγμα,
S'_c: η επιφάνεια της κορυφής του.

$$k_t = \frac{m'_t}{m'_c} \cdot \frac{S'_c}{S'_t}$$

Ο συντελεστής αυτός εξαρτάται από τη συσκευή.

5.2.8.2. Συγκέντρωση του θειογλυκολικού οξέος στο δείγμα

Έστω:

t: το θειογλυκολικό οξύ,
k_t: ο συντελεστής του αναλογίας,
S_t: η επιφάνεια της κορυφής του,
c: το καπρυλικό μεθύλιο,
m_c: η μάζα του (σε mg) στο μείγμα,
S_c: η επιφάνεια της κορυφής του,
M: η μάζα (σε mg) του αρχικού υποδείγματος·

το εκατοστιαίο ποσοστό (m/m) του θειογλυκολικού οξέος στο μείγμα ισούται με:

$$\frac{m_c}{M} \cdot \frac{k_t \cdot S_t}{S_c} \cdot 100$$

6. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε θειογλυκολικό οξύ από 8% (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,8 %.

XVIII. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΞΑΧΛΩΡΟΦΑΙΝΙΟΥ

A. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα καλλυντικά.

2. ΑΡΧΗ

Το εξαχλωροφαίνιο που περιέχεται στο δείγμα εκχυλίζεται με οξεικό αιθύλιο και ταυτοποιείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

3.1. Διάλυμα θειικού οξέος 8 N.

3.2. Celite AW.

3.3. Οξεικό αιθύλιο.

3.4. Διαλύτης ανάπτυξης:

Βενζόλιο που περιέχει 1 % (v/v) οξεικό οξύ glacial.

3.5. Εμφανιστής I:

Διάλυμα ροδαμίνης B: διαλύονται 100 mg ροδαμίνης B σε μείγμα από 150 ml διαιθυλοξειδίου, 70 ml απόλυτης αιθανόλης και 16 ml νερού.

3.6. Εμφανιστής II:

Διάλυμα 2,6-διβρωμοκινονοχλωριμιδίου: διαλύονται 400 mg 2,6-διβρωμοκινονοχλωριμιδίου σε 100 ml μεθανόλης (παρασκευάζεται καθημερινά).

Διάλυμα ανθρακικού νατρίου: διαλύονται 10 g ανθρακικού νατρίου σε 100 ml απιονισμένου νερού.

3.7. Πρότυπο διάλυμα:

Διάλυμα 0,05 % (m/v) εξαχλωροφαίνιου σε οξεικό αιθύλιο (3.3).

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Πλάκες χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας από silica F 254 20×20 cm, ή ισοδύναμες.

4.2. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

4.3. Λουτρό με θερμοστάτη για 26 °C.

5. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

5.1. Αναμειγνύουμε προσεκτικά 1 g δείγματος ομογενοποιημένου με 1 g celite AW (3.2) και 1 ml διάλυμα θειϊκού οξέος (3.1.).

5.2. Ξηραίνουμε στους 100 °C επί 2 ώρες.

5.3. Ψύχουμε και μετατρέπουμε το ξηραμμένο υπόλειμμα σε λεπτή σκόνη.

5.4. Εκχυλίζουμε δύο φορές με κάθε φορά 10 ml οξεικού αιθυλίου (3.3). Φυγοκεντρούμε έπειτα από κάθε εκχύλιση και συλλέγουμε τις φάσεις οξεικού αιθυλίου.

5.5. Εξατμίζουμε στους 60 °C.

5.6. Διαλύουμε το ίζημα σε 2 ml οξεικού αιθυλίου (3.3).

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Φέρουμε 2 μl από το διάλυμα δείγματος (5.6) και 2 μl διάλυμα αναφοράς (3.7) πάνω σε πλάκα (4.1).

6.2. Κορέννυται θερμοστατικά ρυθμισμένος στους 26 °C θάλαμος με το διαλύτη ανάπτυξης (3.4).

6.3. Τοποθετείται η πλάκα μέσα στο θάλαμο και αναπτύσσεται μέχρι τα 15 cm.

6.4. Αποσύρεται η πλάκα και ξηραίνεται στο πυριαντήριο στους 105 °C.

6.5. Εμφάνιση:

Εμφανίζουμε τις κηλίδες εξαχλωροφαίνιου όπως υποδεικνύεται στα σημεία 6.5.1 ή 6.5.2.

6.5.1. Ψεκάζουμε τον εμφανιστή I (3.5) κατά ομοιόμορφο τρόπο επί της πλάκας. Έπειτα από 30 λεπτά εξετάζεται η πλάκα κάτω από φως UV στα 254 nm.

6.5.2. Ψεκάζουμε τον εμφανιστή II (3.6) χρησιμοποιώντας διαδοχικά το διάλυμα διβρωμοκινονοχλωριμιδίου, κατόπιν το διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Εξετάζεται η πλάκα στο διάχυτο φως (ημέρας) έπειτα από 10 λεπτά ξήρανσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Εμφανιστής I (3.5):

Το εξαχλωροφαίνιο εμφανίζεται με μορφή κυανωπών κηλίδων σε φόντο κίτρινο-πορτοκαλί, φθορίζον, και παρουσιάζει ένα Rf περίπου 0,5.

7.2. Εμφανιστής II (3.6):

Το εξαχλωροφαίνιο εμφανίζεται με μορφή κηλίδων κυανών έως κυανοπρασίνων σε φόντο λευκό και παρουσιάζει ένα Rf περίπου 0,5.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

Β. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος ισχύει για όλα τα καλλυντικά.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε εξαχλωροφαίνιο, προσδιορισμένη με αυτή τη μέθοδο, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Έπειτα από μετατροπή σε μεθυλιωμένο παράγωγο, το εξαχλωροφαίνιο προσδιορίζεται με αεριοχρωματογραφία με ανιχνευτή πρόσληψης ηλεκτρονίων. Η μέθοδος επιβάλλει τη χρησιμοποίηση εσωτερικού προτύπου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Οξεικό αιθύλιο.

4.2. Ν-μεθυλο-Ν-νιτρωδο-p-τολουολοσουλφοναμίδιο (diazald).

4.3. Διαιθυλοξείδιο.

4.4. Μεθανόλη.

4.5. Διαιθυλενο-γλυκολο-μονοαιθυλαιθέρας (carbitol).

4.6. Φορμικό οξύ.

4.7. Υδροξείδιο του καλίου, υδατικό διάλυμα 50 % (m/m), παρασκευασμένο αμέσως πριν τη χρήση.

4.8. Εξάνιο για φασματοφωτομετρία.

4.9. Βρωμοχλωροφαίνιο (πρότυπο αριθ. 1).

4.10. Thiobis (2-υδροξυ-3,5-διχλωρο-φαινύλιο) (πρότυπο αριθ. 2).

4.11. 2,4,4'-τριχλωρο-2-υδροξυ-διφαινυλαιθέρας (πρότυπο αριθ. 3).

4.12. Ακετόνη.

4.13. Θειικό οξύ 8 Ν.

4.14. Celite AW.

4.15. Διάλυμα φορμικού οξέος σε οξεικό αιθύλιο 10 % (v/v).

4.16. Εξαχλωροφαίνιο.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Μικροσυσκευή για την παρασκευή του διαζωμεθάνιου (Anal. Chem. 45, 1973, 2302-3).

5.3. Αεριοχρωματογράφος εφοδιασμένος με ανιχνευτή πρόσληψης ηλεκτρονίων - πηγή (63 Ni).

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. ***Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων***

Το πρότυπο εκλέγεται έτσι ώστε να μην παρεμβαίνει με καμιά ουσία που περιέχεται στο έκδοχο του προς ανάλυση προϊόντος. Γενικά το πρότυπο αριθ. 1 (4.9) ταιριάζει περισσότερο.

6.1.1. Ζυγίζουμε προσεκτικά περίπου 50 mg πρότυπο αριθ. 1 (4.9), αριθ. 2 (4.10) ή αριθ. 3 (4.11) και 50 mg εξαχλωροφαίνιου (4.16) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με οξεικό αιθύλιο (4.1) (διάλυμα Α). Διαλύουμε 10 ml από το διάλυμα Α στα 100 ml με οξεικό αιθύλιο (4.1) (διάλυμα Β).

6.1.2. Ζυγίζουμε προσεκτικά περίπου 50 mg πρότυπο αριθ. 1 (4.9), αριθ. 2 (4.10) ή αριθ. 3 (4.11) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με οξεικό αιθύλιο (4.1) (διάλυμα Γ).

6.2. ***Προετοιμασία του δείγματος*** (¹)

Ζυγίζεται με ακρίβεια 1 g δείγματος, ομογενοποιείται και αναμειγνύεται προσεκτικά με 1 ml θειικού οξέος (4.13), 15 ml ακετόνης (4.12) και 8 g celite AW (4.1.) Ξηραίνουμε στον αέρα το μείγμα επί 30 λεπτά πάνω σε ατμόλουτρο, κατόπιν ξηραίνουμε επί 1 ώρα και 30 λεπτά σε αεριζόμενο φούρνο. Ψύχουμε, κονιοποιούμε το υπόλειμμα και μεταφέρουμε μέσα σε υάλινη στήλη. Εκλούομε με οξεικό αιθύλιο και συλλέγουμε 100 ml. Προσθέτουμε 2 ml εσωτερικού πρότυπου διαλύματος (διάλυμα Γ) (6.12).

6.3. ***Μεθυλίωση του δείγματος***

Ψύχουμε όλα τα αντιδραστήρια και τον εξοπλισμό μεταξύ 0 °C και 4 °C επί 2 ώρες. Φέρουμε 1,2 ml από το διάλυμα που πάρθηκε στο 6.2 και 0,1 ml μεθανόλης (4.4) στο εξωτερικό διαμέρισμα της διάταξης για διαζωμεθάνιο.

Τοποθετούμε περίπου 200 mg diazald (4.2) στον κεντρικό υποδοχέα, προσθέτουμε 1 ml carbitol (4.5) και 1 ml διαιθυλοξείδιο (4.3) και διαλύουμε. Συναρμολογούμε τις συσκευές, βυθίζουμε κατά το ήμισυ τη διάταξη μέσα σε λουτρό στους 0 °C και εισάγουμε στον κεντρικό υποδοχέα, με τη βοήθεια μιας σύριγγας, περίπου 1 ml διαλύματος υδροξείδιου του καλίου ψυγμένο (4.7). Παράγεται μια χρώση κίτρινη που πρέπει να είναι διαρκείας. Αν η κίτρινη χρώση εξαφανιστεί επαναλαμβάνουμε τη μεθυλίωση με ακόμη 200 mg diazald (4.2) (¹).

Η διάταξη αποσύρεται από το λουτρό έπειτα από 15 λεπτά, κατόπιν αφήνεται κλειστή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 12 ώρες. Ανοίγουμε τη συσκευή, απομακρύνουμε την περίσσεια διαζωμεθάνιου προσθέτοντας μερικές σταγόνες διαλύματος φορμικού οξέος σε οξεικό αιθύλιο (4.15) και μεταφέρουμε το οργανικό διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με εξάνιο (4.8).

Ενίουμε 1,5 μl από το διάλυμα αυτό στο χρωματογράφο.

6.4. ***Μεθυλίωση του πρότυπου διαλύματος***

Ψύχουμε όλα τα αντιδραστήρια και τη διάταξη σε θερμοκρασία που περιλαμβάνεται μεταξύ 0 °C και 4 °C επί 2 ώρες. Εισάγουμε στο εξωτερικό διαμέρισμα της συσκευής του διαζωμεθάνιου:

0,2 ml διαλύματος Β (6.1.1),
1,0 ml οξεικού αιθυλίου (4.1),
0,1 ml μεθανόλης (4.4).

Συνεχίζουμε τη μεθυλίωση όπως περιγράφεται στο 6.3. Ενίουμε 1,5 μl από το διάλυμα που πάρθηκε μέσα στο χρωματογράφο.

7. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Η στατική φάση πρέπει να δώσει ένα βαθμό διαχωρισμού (R) τουλάχιστον ίσο με 1,5.

$$R = 2\,\frac{d'r_2 - d'r_1}{W_1 + W_2}$$

όπου:

r_1 και r_2: χρόνοι κατακράτησης εκφρασμένοι σε min,
W_1 και W_2: εύρος κορυφών στο μέσο του ύψους,
d': ταχύτητα εκτύλιξης χάρτου σε mm/min.

Οι παρακάτω συνθήκες εργασίας θεωρούνται κατάλληλες.

Υλικό της στήλης:	ανοξείδωτος χάλυβας
Μήκος:	170 cm
Διάμετρος:	3 mm
Πλήρωση:	
chromosorb:	WAW
μέγεθος κόκκων:	80-100 mesh
Στάσιμη φάση:	OV-17 10 %
Θερμοκρασίες:	
στήλη:	280 °C
διάταξη εισόδου:	280 °C
ανιχνευτής:	280 °C
Φέρον αέριο:	Άζωτο U απαλλαγμένο οξυγόνου
παροχή:	30 ml/min
πίεση:	2,3 bar

8. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

8.1. ***Συντελεστής αναλογίας εξαχλωροφαίνιου***

Υπολογίζεται σύμφωνα με το πρότυπο που εκλέχτηκε σε σχέση με το πρότυπο μείγμα.

Έστω:

h: το εξαχλωροφαίνιο,
k_h: ο συντελεστής του αναλογίας,
m'_h: η μάζα του στο πρότυπο μείγμα σε g,
A'_h: η επιφάνεια της κορυφής του,
S: το πρότυπο που εκλέχτηκε,
m'_s: η μάζα του στο μείγμα σε g,
A'_s: η επιφάνεια της κορυφής του·

από όπου:

$$k_h = \frac{m'_h \times A'_s}{m'_s \times A'_h}$$

8.2. ***Ποσότητα εξαχλωροφαίνιου στο δείγμα***

Έστω:

h: το εξαχλωροφαίνιο,
k_h: ο συντελεστής του αναλογίας,
A_h: η επιφάνεια της κορυφής του,
S: το πρότυπο που εκλέχτηκε,
m_s: η μάζα του στο μείγμα σε g,
A_s: η επιφάνεια της κορυφής του,
M: η μάζα του δείγματος που πάρθηκε σε g?

από όπου το επί τοις εκατό ποσοστό μάζας εξαχλωροφαίνιου μέσα στο δείγμα δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{m_s \times k_h \times A_h \times 100}{M \times A_s}$$

(¹) Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των προϊόντων στα οποία το εξαχλωροφαίνιο μπορεί να υπάρχει, είναι σημαντικό να εξακριβωθεί πρώτα η ανάκτηση του εξαχλωροφαίνιου από το δείγμα με τη μέθοδο αυτή πριν καταχωρηθούν τα αποτελέσματα. Αν οι ανακτήσεις είναι μικρές, μπορούν να γίνουν τροποποιήσεις σε συμφωνία με τους ενδιαφερόμενους, όπως να αλλαχθεί ο διαλύτης (βενζόλιο στη θέση του οξεικού αιθυλίου κλπ.).

(¹) Η εμμονή αυτής της κίτρινης χρωστικής υποδεικνύει περίσσεια διαζωμεθάνιου που είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί πλήρης μεθυλίωση του δείγματος.

9. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε εξαχλωροφαίνιο 0,1 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιούμενων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,005 %.

XIX ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΟΥ ΜΕ ΝΑΤΡΙΟ ΤΟΥ ΠΑΡΑ-ΤΟΛΟΥΟΛΟΣΟΥΛΦΟΧΛΩΡΑΜΙΔΙΟΥ (ΧΛΩΡΑΜΙΝΗ Τ)

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό του παράγωγου με νάτριο του παρα-τολουολοσουλφοχλωραμίδιου (χλωραμίνη Τ) στο σύνολό του μέσα στα καλλυντικά προϊόντα με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε χλωραμίνη Τ, προσδιορισμένη με τη μέθοδο αυτή, εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μαζα.

3. ΑΡΧΗ

Σε υδροχλωρικό διάλυμα εν θερμώ, η χλωραμίνη Τ υδρολύεται πλήρως σε 4-τολουολοσουλφοναμίδιο. Η ποσότητα του 4-τολουολοσουλφοναμίδιου που σχηματίζεται προσδιορίζεται με φωτοπυκνομετρία μετά από χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Παράγωγο νατρίου του παρα-τολουολοσουλφοχλωραμίδιου (χλωραμίνη Τ).

4.2. Πρότυπο διάλυμα 4-τολουολοσουλφοναμίδιου: 50 mg 4-τολουολοσουλφοναμίδιου διαλύονται σε 100 ml αιθανόλης (4.5).

4.3. Υδροχλωρικό οξύ 37 % (m/m) $d_4^{20} = 1,18$.

4.4. Διαιθυλαιθέρας.

4.5. Αιθανόλη 96 % (v/v).

4.6. Διαλύτης ανάπτυξης:

4.6.1. Βουτανόλη-1/αιθανόλη 96 % (4.5)/νερό (40:4:9, v/v/v) ή

4.6.2. Χλωροφόρμιο/ακετόνη (6:4, v/v).

4.7. Πλάκες χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας από silica gel 60 χωρίς φθορίζοντα δείκτη.

4.8. Υπερμαγγανικό κάλιο.

4.9. Υδροχλωρικό οξύ 15 % (m/m).

4.10. Αντιδραστήριο ψεκασμού: διάλυμα 1 % (m/v) ο-τολουιδίνης σε αιθανόλη (4.5).

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

5.3. Φωτοπυκνόμετρο.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. ***Υδρόλυση***

Ζυγίζουμε επακριβώς σε σφαιρική φιάλη των 50 ml, περίπου 1 g (m) δείγματος, προσθέτουμε 5 ml νερό, 5 ml υδροχλωρικού οξέος (4.3) και ζέουμε επί 1 ώρα κάτω από ψυκτήρα. Μεταγγίζουμε αμέσως το αιώρημα ακόμη θερμό, με νερό, μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, ψύχουμε και συμπληρούμε μέχρι της χαραγής με νερό. Φυγοκεντρούμε τουλάχιστον επί 5 λεπτά στις 3.000 στροφές στο λεπτό και διηθούμε το υπερκείμενο υγρό.

6.2. ***Εκχύλιση***

6.2.1. Παραλαμβάνουμε 30 ml από το διήθημα και εκχυλίζουμε τρεις φορές με 15 ml διαιθυλαιθέρα (4.4). Ξηραίνουμε, αν χρειάζεται, τις αιθερικές φάσεις και τις συλλέγουμε σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με διαιθυλαιθέρα (4.4).

6.2.2. Παραλαμβάνουμε 25 ml από το αιθερικό εκχύλισμα, εξατμίζουμε μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου. Επαναδιαλύουμε το εκχύλισμα σε 1 ml αιθανόλης (4.5).

6.3. ***Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας***

6.3.1. Αποθέτουμε στάγδην πάνω σε πλάκα silica gel 60 (4.7) 20 µl από το διαλυμένο υπόλειμμα σε αιθανόλη (6.2). Αποθέτουμε κατά τον ίδιο τρόπο 8, 12, 16 και 20 µl από το πρότυπο διάλυμα 4-τολουολοσουλφοναμίδιου (4.2).

6.3.2. Αναπτύσσουμε στη συνέχεια μέχρις ύψους 15 cm περίπου μέσα στο διαλύτη (4.6.1 ή 4.6.2).

6.3.3. Έπειτα από πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, τοποθετούμε την πλάκα επί δύο έως τρία λεπτά σε ατμόσφαιρα ατμών χλωρίου που λαμβάνουμε χύνοντας περίπου 100 ml υδροχλωρικού οξέος (4.9) επί 2 g περίπου υπερμαγγανικού καλίου (4.8) μέσα σε κλειστό δοχείο. Εκδιώκουμε την περίσσεια χλωρίου θερμαίνοντας την πλάκα στους 100 °C επί 5 λεπτά. Ψεκάζουμε πάνω στην πλάκα το αντιδραστήριο (4.10).

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

6.4. ***Μέτρηση***

Έπειτα από περίπου μία ώρα μετρούμε την ένταση των ιωδών κηλίδων με φωτοπυκνομετρο στα 525 nm (5.3).

6.5. *Κατάστρωση της καμπύλης βαθμονόμησης*

Με βάση τα ύψη των κορυφών που λήφθηκαν, χαράσσεται η ευθεία των προτύπων σε σχέση με τις ποσότητες (4, 6, 8, 10 µg) του 4-τολουολοσουλφοναμίδιου.

7. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ

Η μέθοδος μπορεί να ελέγχεται με βάση τα διαλύματα 0,1 ή 0,2 % χλωραμίνης Τ (4.1), κατεργασμένα κάτω από τις ίδιες με το δείγμα συνθήκες (6).

8. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος εκφρασμένη επί τοις εκατό κατά μάζα υπολογίζεται με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$\% \ (m/m) \ \text{χλωραμίνης} \ T = \frac{1,33 \times a}{60 \times m}$$

όπου:

1,33: συντελεστής μετατροπής του 4-τολουολοσουλφοναμίδιου σε χλωραμίνη Τ,

a: ποσότητα 4-τολουολοσουλφοναμίδιου εκφρασμένη σε µg, που περιέχεται στο δείγμα και διαβάζεται πάνω στην ευθεία των προτύπων,

m: μάζα του υποδείγματος που πάρθηκε, εκφρασμένη σε g.

9. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε χλωραμίνη Τ της τάξης του 0,2 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,03 %.

XX. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΘΟΡΙΟΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΙΣ ΟΔΟΝΤΟΚΡΕΜΕΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό ολικού φθορίου που περιέχεται στις οδοντόκρεμες. Είναι κατάλληλη για περιεκτικότητες που δεν υπερβαίνουν το 0,25 %.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε φθόριο που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

3. ΑΡΧΗ

Το φθόριο του φθοριοπαράγωγου μετατρέπεται σε τριαιθυλοφθοριοσιλάνιο (TEFS) με απευθείας αντίδραση με τριαιθυλοχλωροσιλάνιο (TECS) σε όξινο περιβάλλον, και, ταυτόχρονα, εκχυλίζεται με ξυλόλιο που περιέχει κυκλοεξάνιο σαν εσωτερικό πρότυπο. Το διάλυμα που πάρθηκε εξετάζεται με αεριοχρωματογραφία.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Φθοριούχο νάτριο, ξηραμμένο στους 120 °C μέχρι σταθερής μάζας.

4.2. Νερό δισαποσταγμένο ή ποιότητας ισοδύναμης.

4.3. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ $d_4^{20} = 1,19$.

4.4. Κυκλοεξάνιο (CH).

4.5. Ξυλόλιο που δεν εμφανίζει κορυφές στο χρωματογράφημα πριν από την κορυφή του διαλύτη, όταν χρωματογραφείται κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τα δείγματα (6.1). Αν χρειάζεται καθαρίζεται με απόσταξη (5.8).

4.6. Τριαιθυλοχλωροσιλάνιο (TECS Merck ή ισοδύναμο).

4.7. ***Πρότυπα διαλύματα φθοριούχων***

4.7.1. Πρότυπο διάλυμα 0,250 mg φθοριούχου ανά ml. Ζυγίζουμε ακριβώς 138,1 mg φθοριούχου νατρίου (4.1) και τα διαλύουμε σε νερό (4.2). Μεταφέρουμε ποσοτικά το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml (5.5). Συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με νερό (4.2) και αναμειγνύουμε.

4.7.2. Αραιωμένο πρότυπο διάλυμα (0,050 mg φθοριούχου ανά ml):

Μεταφέρουμε με τη βοήθεια σιφωνίου 20 ml από το διάλυμα (4.7.1) μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml (5.5). Συμπληρώνουμε μέχρι της χαραγής με νερό (4.2) και αναμειγνύουμε.

4.8. ***Διάλυμα εσωτερικού προτύπου***

Αναμειγνύουμε 1 ml κυκλοεξανίου (4.4) και 5 ml ξυλολίου (4.5).

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

4.9. ***Διάλυμα εσωτερικού προτύπου τριαιθυλοχλωροσιλάνιου***

Μεταφέρουμε με τη βοήθεια σιφωνίου (5.7) 0,6 ml TECS (4.6) και 0,12 ml από το διάλυμα εσωτερικού προτύπου (4.8) μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml. Συμπληρώνουμε με ξυλόλιο (4.5) μέχρι της χαραγής και αναμειγνύουμε. Το διάλυμα παρασκευάζεται την ημέρα της χρήσεως.

4.10. Υπερχλωρικό οξύ 70 % (m/v).

4.11. Υπερχλωρικό οξύ 20 % (m/v) σε νερό (4.2).

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Αεριοχρωματογράφος εφοδιασμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

5.3. Ομογενοποιητής Vortex ή ισοδύναμος.

5.4. Αναδευτήρας Buhler τύπου SMB, ή ισοδύναμος.

5.5. Ογκομετρικές φιάλες των 100 και 250 ml από πολυπροπυλένιο.

5.6. Σωλήνες φυγοκέντρησης των 20 ml από γυαλί με πώματα ελικωτά καλυμμένα από teflon Sovirel, τύπου 611-56 ή ισοδύναμου. Καθαρίζουμε τους σωλήνες και τα πώματα ως εξής: βυθίζουμε επί πολλές ώρες μέσα σε υπερχλωρικό οξύ (4.11), ξεπλένουμε πέντε φορές με νερό (4.2) και ξηραίνουμε στους 100 °C.

5.7. Σιφώνια ρυθμιζόμενα, κατάλληλα να παρέχουν όγκους 50 έως 200 ml με πλαστικό θύλακα μιας χρήσης.

5.8. Συσκευή απόσταξης εφοδιασμένη με στήλη Schneider με τρία σφαιρίδια ή με μια ισοδύναμη στήλη Vigreux.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. ***Ανάλυση του δείγματος***

6.1.1. Εκλέγουμε σωληνάριο οδοντόκρεμας που δεν έχει ακόμη ανοιχτεί και το ανοίγουμε. Μεταφέρουμε το σύνολο του περιεχομένου σε υποδοχέα από πλαστικό, αναμειγνύουμε προσεκτικά και διατηρούμε κάτω από συνθήκες που εμποδίζουν την αλλοίωση.

6.1.2. Ζυγίζουμε προσεκτικά 150 mg (m) δείγματος μέσα σε σωλήνα φυγοκέντρησης (5.6), προσθέτουμε 5 ml νερό (4.2) και ομογενοποιούμε (5.3).

6.1.3. Προσθέτουμε 1 ml ξυλόλιου (4.5).

6.1.4. Προσθέτουμε στάγδην 5 ml υδροχλωρικού οξέος (4.3) και ομογενοποιούμε (5.3).

6.1.5. Προσθέτουμε με τη βοήθεια σιφωνίου 0,5 ml από το διάλυμα εσωτερικού προτύπου τριαιθυλοχλωροσιλάνιου (4.9) μέσα στο σωλήνα φυγοκέντρησης (5.6).

6.1.6. Κλείνουμε το σωλήνα φυγοκέντρησης με τη βοήθεια ελικωτού πώματος και αναμειγνύουμε προσεκτικά επί 45 λεπτά με τη βοήθεια αναδευτήρα (5.4) ρυθμισμένου στις 150 ωθήσεις στο λεπτό.

6.1.7. Φυγοκεντρούμε επί 10 λεπτά με ταχύτητα τέτοια ώστε να πάρουμε ένα σαφή διαχωρισμό των φάσεων, αποπωματίζουμε το σωλήνα, συλλέγουμε την οργανική φάση και ενίουμε από αυτή 3 μl μέσα στη στήλη του αεριοχρωματογράφου (5.2).

Σημείωση:

Χρειάζονται περίπου 20 λεπτά ώστε όλα τα συστατικά να έχουν εκλουστεί.

6.1.8. Επαναλαμβάνουμε την ένεση, υπολογίζουμε τη μέση σχέση της επιφάνειας των κορυφών (ATEFS/ACH) και διαβάζουμε πάνω στην καμπύλη βαθμονόμησης, (6.3.) την ποσότητα φθορίου που αντιστοιχεί σε mg (m_1).

6.1.9. Υπολογίζουμε την περιεκτικότητα σε ολικό φθόριο του δείματος επί τοις εκατό κατά μάζα όπως υποδεικνύεται στο 7.

6.2. ***Συνθήκες χρωματογραφίας***

6.2.1. Στήλη

Υλικό: Ανοξείδωτος χάλυβας
Μήκος: 180 cm

Διάμετρος εξωτερική: 3 mm
Πλήρωση: Gaschrom Q 80-100 mesh
Στάσιμη φάση: Έλαιο σιλικόνης DC-200 ή ισοδύναμο 20 %

Θερμοκρασίες:
στήλη: 70 °C
διάταξη εισόδου: 150 °C
ανιχνευτής: 250 °C

Φέρον αέριο: Άζωτο
Παροχή φέροντος αερίου: 35 ml/min

Σταθεροποιούμε τη στήλη επί μία ολόκληρη νύκτα στους 100 °C, με παροχή φέροντος αερίου 25 ml/min αζώτου. Αυτή η εργασία επαναλαμβάνεται κάθε νύκτα.

Κάθε 4 ή 5 ενέσεις ξανασταθεροποιούμε τη στήλη με θέρμανση επί μισή ώρα στους 100 °C.

6.3. *Καμπύλη βαθμονόμησης*

6.3.1. Εισάγουμε με τη βοήθεια σιφωνιού σε μια σειρά από 6 σωλήνες φυγοκέντρησης (5.6) 0, 1, 2, 3, 4, και 5 ml από το αραιωμένο πρότυπο διάλυμα φθοριούχου (4.7.2). Συμπληρώνουμε τον όγκο σε κάθε σωλήνα μέχρι 5 ml με νερό (4.2).

6.3.2. Συνεχίζουμε όπως στο σημείο 6.1.3 μέχρι το σημείο 6.1.6 περιλαμβανόμενο.

6.3.3. Ενίουμε 3μl από την οργανική φάση μέσα στη στήλη του αεριοχρωματογράφου (5.2).

6.3.4. Επαναλαμβάνουμε την ένεση, υπολογίζουμε το μέσο όρο της επιφάνειας των κορυφών (ATEFS/ACH).

6.3.5. Καταστρώνουμε μια καμπύλη βαθμονόμησης συσχετίζοντας τη μάζα φθοριούχου (mg) στα πρότυπα διαλύματα (6.3.1) με το μέσο όρο των επιφανειών των κορυφών ATEFS/ACH που μετρήθηκαν στο 6.3.4. Χαράσσεται καμπύλη βαθμονόμησης.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η συγκέντρωση ολικού φθορίου στο δείγμα, σε εκατοστιαίο ποσοστό μάζας, λαμβάνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\% \ m/m \ F^- = \frac{m_1}{m} \times 100$$

όπου:

m : κλάσμα του δείγματος σε mg (6.1.2),
m_1: ποσότητα φθοριούχου που έχει ληφθεί από την πρότυπη καμπύλη σε mg (6.1.8).

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για μια περιεκτικότητα σε φθόριο της τάξης των 0,15 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.012%.

XXI ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΫΔΡΑΡΓΥΡΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την ανίχνευση των οργανοϋδραργυρικών παραγώγων που χρησιμοποιούνται σαν συντηρητικά στα καλλυντικά για τα μάτια.

Εφαρμόζεται στο αιθυλοϋδραργυρικό θειοσαλικυλικό νάτριο (thiomersal) καθώς και στον φαινυλικό υδράργυρο και τα άλατά του.

Α. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

1. ΑΡΧΗ

Τα οργνοϋδραργυρικά παράγωγα σχηματίζουν σύμπλοκα με διθιζόνη. Έπειτα από εκχύλιση των συμπλόκων με τετραχλωράνθρακα, προβαίνουμε σε χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας από silica gel. Οι κηλίδες των συμπλόκων διθιζόνης εμφανίζονται χρωματισμένες πορτοκαλιές.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

2.1. Θειικό οξύ 25 % (v/v).

2.2. Διάλυμα 0,8 mg διθιζόνης σε 100 ml τετραχλωράνθρακα (2.4.).

2.3. Άζωτο.

2.4. Τετραχλωράνθρακας.

2.5. Διαλύτης ανάπτυξης: εξάνιο/ακετόνη 90:10 (v/v).

2.6. Πρότυπα διαλύματα 0,001 % σε νερό:

— αιθυλοϋδραργυρικό θειοσαλικυλικό νάτριο,
— χλωριούχος αιθυλυδράργυρος ή χλωριούχος μεθυλυδράργυρος,
— νιτρικός ή οξεικός φαινυλικός υδράργυρος,
— χλωριούχος ή οξεικός υδράργυρος.

2.7. Πλάκες από silice gel έτοιμες για χρήση (Merck 5721 ή ισοδύναμες).

2.8. Χλωριούχο νάτριο.

3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

3.2. Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.

3.3. Ηθμός διαχωρισμού φάσεων.

4. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1. ***Εκχύλιση***

4.1.1. Σε σωλήνα φυγοκέντρησης, διαλύουμε με λειοτρίβηση ένα γραμμάριο δείγματος σε 20 ml αποσταγμένου νερού. Κατανέμουμε κατά το ανώτερο δυνατό θερμαίνοντας στους 60 °C σε υδατόλουτρο. Προσθέτουμε 4 g χλωριούχο νάτριο (2.8), ανακινούμε και αφήνουμε να ψυχθεί.

---

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

4.1.2. Φυγοκεντρούμε επί τουλάχιστον 20 λεπτά στις 4 500 στροφές στο λεπτό έτσι ώστε να διαχωριστεί το μεγαλύτερο μέρος της στερεάς φάσης. Διηθούμε σε διαχωριστική χοάνη και προσθέτουμε 0,25 ml από το διάλυμα θειικού οξέος (2.1).

4.1.3. Εκχυλίζουμε πολλές φορές με 2 ή 3 ml διαλύματος διθιζόνης (2.2) μέχρις ότου η τελευταία οργανική φάση παραμείνει πράσινη.

4.1.4. Διηθούμε με ηθμό διαχωρισμού φάσεων (3.3) κάθε οργανική φάση.

4.1.5. Εξατμίζουμε μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου (2.3).

4.1.6. Επαναδιαλύουμε με 0,5 ml τετραχλωράνθρακα (2.4). Αποθέτουμε αμέσως αυτό το διάλυμα όπως υποδεικνύεται στο 4.2.1.

4.2. *Διαχωρισμός και ανίχνευση*

4.2.1. Αποθέτουμε αμέσως πάνω στην πλάκα από silice gel (2.7) 50 μl από το διάλυμα σε τετραχλωράνθρακα που πάρθηκε στο 4.1.6.

Επεξεργαζόμαστε ταυτόχρονα, όπως υποδεικνύεται στο 4.1, 10 μl πρότυπου διαλύματος (2.6) και αποθέτουμε πάνω στην ίδια πλάκα 50 μl από τα διαλύματα που πάρθηκαν (4.1.6).

4.2.2. Τοποθετείται η πλάκα μέσα στο διαλύτη (2.5) και αναπτύσσεται μέχρι 15 cm. Τα οργανοϋδραργυρικά παράγωγα εμφανίζονται με μορφή έγχρωμων κηλίδων των οποίων ο χρωματισμός είναι σταθερός υπό την προϋπόθεση ότι θα καλυφθεί η πλάκα αμέσως μετά την εξάτμιση του διαλύτη.

Σε ενδεικτικές τιμές τα Rf που λαμβάνονται είναι:

	Rf	Χρώμα
Thiomérsal	0,33	πορτοκαλί
Χλωριούχος αιθυλοϋδράργυρος	0,29	πορτοκαλί
Χλωριούχος μεθυλοϋδράργυρος	0,29	πορτοκαλί
Φαινυλικός υδράργυρος και άλατά του	0,21	πορτοκαλί
Χλωριούχος υδράργυρος	0,10	πορτοκαλί
Οξεικός υδράργυρος	0,10	πορτοκαλί
Διθιζόνη	0,09	ροζ

Β. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανοϋδραργυρικές ενώσεις, προσδιορισμένη με αυτή τη μέθοδο εκφράζεται σε υδράργυρο επί τοις εκατό κατά μάζα (m/m).

2. ΑΡΧΗ

Η μέθοδος συνίσταται στον προσδιορισμό του ολικού υδραργύρου. Είναι λοιπόν απαραίτητο να έχουμε από πριν διαπιστώσει την απουσία ανοργάνων ενώσεων υδραργύρου και ταυτοποιήσει την οργανοϋδραργυρική ουσία που περιέχεται μέσα στο δείγμα. Έπειτα από υγρή ανοργανοποίηση, ο υδράργυρος που ελευθερώθηκε προσδιορίζεται με ατομική απορρόφηση χωρίς φλόγα.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

3.1. Πυκνό νιτρικό οξύ (d_4^{20} = 1,41).

3.2. Πυκνό θειικό οξύ (d_4^{20} = 1,84).

3.3. Νερό δισαποσταγμένο.

3.4. Υπερμαγγανικό κάλιο: διάλυμα 7 % (m/v).

3.5. Υδροχλωρική υδροξυλαμίνη: διάλυμα 1,5 % (m/v).

3.6. Υπερθειικό κάλιο: διάλυμα 5 % (m/v).

3.7. Χλωριούχος δισθενής κασσίτερος: διάλυμα 10 % (m/v).

3.8. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ (d_4^{20} = 1,18).

3.9. Υαλοβάμβακα εμποτισμένο με χλωριούχο παλλάδιο (1% m/m).

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

4.2. Συσκευή για προσδιορισμό του υδράργυρου με ατομική απορρόφηση χωρίς φλόγα (τεχνική ψυχρού ατμού) και τα απαραίτητα υάλινα σκεύη. Ελάχιστο μήκος κυψελίδας μέτρησης: 10 cm.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Λαμβάνονται όλες οι κατάλληλες προφυλάξεις για τον προσδιορισμό ιχνών υδραργύρου.

5.1. ***Ανοργανοποίηση***

5.1.1. Ζυγίζουμε ακριβώς 150 mg (m) περίπου δείγματος. Προστίθενται 10 ml νιτρικού οξέος (3.1) και αφήνουμε να χωνευτούν επί 3 ώρες στο υδατόλουτρο στους 55 °C σε ερμητικά κλεισμένη φιάλη αναδεύοντας τακτικά. Πραγματοποιούμε παράλληλα ένα λευκό προσδιορισμό.

5.1.2. Έπειτα από ψύξη, προσθέτουμε 10 ml θειικού οξέος (3.2) και επανατοποθετούμε 30 λεπτά σε υδατόλουτρο στους 55 °C.

5.1.3. Τοποθετούμε τη φιάλη σε παγόλουτρο και προσθέτουμε με προσοχή 20 ml νερού (3.3).

5.1.4. Προσθέτουμε ποσότητες των 2 ml από ένα διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου (3.4) μέχρις ότου το σύνολο παραμείνει χρωματισμένο. Επανατοποθετούμε για 15 λεπτά στο υδατόλουτρο στους 55 °C.

5.1.5. Προσθέτουμε 4 ml υπερθειικού καλίου (3.6) και συνεχίζουμε τη θέρμανση στο υδατόλουτρο στους 55 °C επί 30 λεπτά.

5.1.6. Ψύχουμε και μεταφέρουμε το περιεχόμενο της φιάλης σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Πλένουμε με 5 ml υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης (3.5), κατόπιν 4 φορές με 10 ml νερού (3.3). Το διάλυμα πρέπει να είναι πλήρως αποχρωματισμένο. Συμπληρούμε μέχρι της χαραγής με νερό (3.3).

5.2. ***Προσδιορισμός***

5.2.1. Παραλαμβάνουμε 10 ml από το διάλυμα (5.1.6) στον υάλινο υποδοχέα που χρησιμεύει για προσδιορισμό του υδραργύρου με τη μέθοδο του ψυχρού ατμού (4.2). Αραιούμε με 100 ml νερό (3.3), κατόπιν με 5 ml θειϊκού οξέος (3.2) και 5 ml χλωριούχου δισθενούς κασσίτερου (3.7). Αναμειγνύουμε μετά από κάθε προσθήκη. Περιμένουμε 30 δευτερόλεπτα. Τα ιόντα Hg^{++} ανάγονται σε μεταλλικό υδράργυρο. Πραγματοποιούμε τη μέτρηση. Έστω n ο αριθμός που σημειώθηκε.

5.2.2. Τοποθετούμε υαλοβάμβακα εμποτισμένο σε χλωριούχο παλλάδιο (3.9) μεταξύ του δοχείου αναγωγής και της κυψελίδας μέτρησης του οργάνου (4.2). Επαναλαμβάνεται η εργασία που αναφέρεται στο σημείο 5.2.1. Αν n δεν είναι ίσο με 0, η ανοργανοποίηση δεν είναι πλήρης και η ανάλυση πρέπει να επαναληφθεί.

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος, εκφρασμένη σε υδράργυρο επί τοις εκατό κατά μάζα, υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου:

$$\% \, Hg = \frac{n}{m}$$

όπου:

n: η ποσότητα του υδράργυρου σε μg που διαβάστηκε πάνω στο όργανο,
m: η μάζα σε mg του δείγματος.

7. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

7.1. Για να βελτιωθεί η ανοργανοποίηση μπορεί να χρειάζεται να προβούμε προκαταβολικά σε μια διάλυση του δείγματος.

7.2. Σε περίπτωση που υποπτευόμαστε προσρόφηση του υδραργύρου στο υπόστρωμα θα ήταν απαραίτητο να προβούμε σε έναν προσδιορισμό με προσθήκη προτύπου.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ([1])

Για περιεκτικότητες σε υδράργυρο 0,007 %, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων πάνω στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,00035 %.

XXII. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον προσδιορισμό των θειούχων στα καλλυντικά.

Η παρουσία θειολών ή άλλων αναγωγικών ουσιών (περιλαμβανομένων των θειωδών) δεν δημιουργεί παρεμβολές στον προσδιορισμό.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειούχα προσδιοριζομένη σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, εκφράζεται σε θείο επί τοις εκατό κατά μάζα

3. ΑΡΧΗ

Με οξίνιση σχηματίζεται υδρόθειο που παρασύρεται από ρεύμα αζώτου, και κατόπιν δεσμεύεται με μορφή θειούχου καδμίου. Το τελευταίο, έπειτα από διήθηση και έκπλυση, προσδιορίζεται ιωδιομετρικά.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής καθαρότητας.

4.1. Πυκνό υδροχλωρικό οξύ (d_4^{20} = 1,19).

4.2. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N.

4.3. Διάλυμα ιωδίου 0,1 N.

4.4. Θειούχο νάτριο.

4.5. Οξεικό κάδμιο.

4.6. Πυκνή αμμωνία (d_4^{20} = 0,90).

4.7. Αμμωνιακό διάλυμα οξεικού καδμίου: διαλύονται 10 g οξεικού καδμίου (4.5) σε 50 ml περίπου νερού, προστίθεται η αμμωνία (4.6) μέχρις επαναδιαλύσεως του ιζήματος (περίπου 20 ml) και συμπληρούμε στα 100 ml με νερό.

([1]) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

4.8. Άζωτο.

4.9. Διάλυμα αμμωνίας Μ.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου.

5.2. Σφαιρική φιάλη των 100 ml με τυποποιημένη διάταξη τριών λαιμών με εσμύρισμα.

5.3. Δύο κωνικές φιάλες των 150 ml με εσμυρισμένους λαιμούς εφοδιασμένες με διάταξη που περιλαμβάνει ένα εμβυθιζόμενο σωλήνα εισόδου και ένα πλευρικό σωλήνα εξόδου του διαβιβαζομένου αερίου.

5.4. Χωνί με μακρύ μίσχο.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. *Απελευθέρωση των θειούχων*

6.1.1. Εκλέγουμε μια συσκευασία που δεν έχει ανοιχτεί. Ζυγίζουμε επακριβώς μέσα στη φιάλη (5.2) μια ποσότητα προϊόντος που να αντιστοιχεί το πολύ σε 30 mg θειούχων ιόντων. Εισάγουμε 60 ml νερού και δύο σταγόνες υγρού αντιαφριστικού.

6.1.2. Σε καθεμιά από τις κωνικές φιάλες (5.3) εισάγουμε 50 ml από το διάλυμα (4.7).

6.1.3. Προσαρμόζουμε στη φιάλη (5.2) μία χοάνη, τον εμβυθιζόμενο σωλήνα εισόδου και το σωλήνα εξόδου του διαβιβαζομένου αερίου (5.3). Συνδέουμε με τη βοήθεια σωλήνα από PVC το σωλήνα εξόδου με τις δύο κωνικές φιάλες τοποθετημένες εν σειρά (5.3).

Σημείωση:

Ελέγχουμε τη στεγανότητα της συνδεσμολογίας κατά τον ακόλουθο τρόπο: με τις συνήθεις του πειράματος, αντικαθιστούμε το προϊόν προσδιορισμού με 10 ml ενός διαλύματος θειούχων, παρασκευασμένο από 4.4 και που περιέχει X mg θειούχου (προσδιορισμένου ιωδιομετρικά). Έστω Y ο αριθμός των mg θειούχου που βρέθηκε στο τέλος της διαδικασίας. Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο ποσοτήτων X και Y δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 3 %.

6.1.4. Διαβιβάζουμε το άζωτο (4.8) με μια παροχή δύο φυσαλλίδων το δευτερόλεπτο επί 15 λεπτά για να εκδιώξουμε τον αέρα που περιέχεται στη φιάλη (5.2).

6.1.5. Θερμαίνουμε τη φιάλη στους 85 °C ± 5 °C.

6.1.6. Σταματάμε την παροχή αζώτου και χύνουμε στάγδην 40 ml υδροχλωρικού οξέος (4.1).

6.1.7. Αποκαθιστούμε το ρεύμα αζώτου (4.8) όταν ολόκληρη σχεδόν η ποσότητα του οξέος έχει μεταφερθεί, αφήνοντας μέσα στη χοάνη έναν ελάχιστο υγρό δακτύλιο για να αποφευχθούν απώλειες υδρόθειου.

6.1.8. Σταματάμε τη θέρμανση έπειτα από 30 λεπτά και αφήνουμε να ψυχθεί η φιάλη (5.2) συνεχίζοντας τη διαβίβαση του ρεύματος αζώτου (4.8) τουλάχιστον επί 1 ώρα και 30 λεπτά.

6.2. ***Τιτλοδότηση***

6.2.1. Διηθούμε το θειούχο κάδμιο στο χωνί με το μακρύ μίσχο (5.4).

6.2.2. Ξεπλένουμε τις κωνικές φιάλες (5.3) πρώτα με ένα διάλυμα αμμωνίας Μ (4.9) και το φέρουμε επί του ηθμού, ξεπλένουμε κατόπιν με νερό και χρησιμοποιούμε αυτό το νερό για να πλύνουμε το ίζημα που κατακρατήθηκε πάνω στον ηθμό.

6.2.3. Ολοκληρώνουμε το πλύσιμο του ιζήματος με 100 ml νερού.

6.2.4. Τοποθετούμε τον χάρτινο ηθμό μέσα στην πρώτη κωνική φιάλη που κατακράτησε το ίζημα. Προσθέτουμε 25 ml από το διάλυμα ιωδίου 0,1 N (4.3), περίπου 20 ml υδροχλωρικού οξέος (4.1) και 50 ml νερού.

6.2.5. Προσδιορίζουμε την περίσσεια ιωδίου με το τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1 N (4.2). Έστω n_2 ο αριθμός των ml που καταναλώθηκαν.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος εκφρασμένη σε θείο επί τοις εκατό κατά μάζα, υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου που ακολουθεί:

$$\% \, S \, (m/m) = \frac{(n_1 X_1 - n_2 X_2) \cdot 32}{20 \, m}$$

όπου:

n_1: αριθμός ml του τιτλοδοτημένου διαλύματος ιωδίου που καταναλώθηκαν (4.3),
X_1: τίτλος αυτού του διαλύματος,
n_2: αριθμός ml του τιτλοδοτημένου διαλύματος θειοθειικού νατρίου (4.2),
X_2: τίτλος αυτού του διαλύματος,
m: μάζα του δείγματος (6.1.1) εκφρασμένη σε g.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα σε θειούχα της τάξης του 2% (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παράλληλων προσδιορισμών πραγματοποιημένων στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,2%

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

XXIII ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ 1-(4-ΑΜΙΝΟΒΕΝΖΟΪΚΟΥ) ΓΛΥΚΕΡΙΝΕΣΤΕΡΑ

Α. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί για τον ποιοτικό προσδιορισμό του 1-(4 αμινοβενζοϊκου) γλυκερινεστέρα ή 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκεριν εστέρα. Μπορεί, επίσης, να πιστοποιηθεί η ύπαρξη του 4-αμινοβενζοϊκού αιθυλίου (βενζοκαΐνη INN) που μπορεί να συνυπάρχει σαν πρόσμειξη.

(1) Κατά το πρότυπο ISO 5725.

2 ΑΡΧΗ

Ο ποιοτικός προσδιορισμός γίνεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας σε πλάκα silicagel με φθορίζοντα δείκτη. Η ελεύθερη πρωτοταγής αμινομάδα ανιχνεύεται σε σχηματισμό ενός διαζοχρώματος στην πλάκα.

3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.

3.1 Διαλύτης κυκλοεξάνιο-ισοπροπανόλη-σταθεροποιημένο διχλωρομεθάνιο 48-64-9 (v/v/v)

3.2. Διαλύτης αναπτύξεως: πετρελαϊκός αιθέρας (40-60°C)-βενζόλιο-ακετόνη-διάλυμα NH_3 (τουλάχιστον 25% NH_3): 35-35-35-1 (v/v/v/v).

3.3. Διαλύτης εμφανίσεως α) 1,0 g νιτρώδες νάτριο σε 100 ml HCl 1 M, που παρασκευάζεται τη στιγμή της χρησιμοποίησης
β) 0,2 g ναφθόλη -2 σε 100 ml KOH 1 M

3.4 Πρότυπα διαλύματα 4-αμινοβενζοϊκός α-μονογλυκεριν εστέρας 0,050 g σε 100 ml διαλύτη 3.1. 4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο 0,050 g σε 100 ml διαλύτη 3.1

3.5. Πλάκες silicagel 60 F254, πάχους 0,25 mm διαστάσεων 20 × 20 cm

4 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1 Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

4.2 Δονητής υπερήχων

4.3 Φίλτρο millipore FH 0,5 μm ή ισοδύναμο

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 **Παρασκευή δείγματος**

Ζυγίζονται 1,5 g του προς ανάλυση προϊόντος σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml με εσμυρισμένο πώμα και συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με το διαλύτη 3.1. Πωματίζεται η φιάλη και αφήνεται επί μια ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε δονητή υπερήχων (4.2.) Διηθείται από φίλτρο millipore (4.3) και το διήθημα χρησιμοποιείται για τη χρωματογραφία

5.2. **Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας**

Τοποθετούνται 10 μl διηθήματος (5.1) και 10 μl από καθένα των προτύπων διαλυμάτων (3.4) στην πλάκα (3.5)

Αναπτύσσεται το χρωματογράφημα μέχρι ύψος 15 cm σε θάλαμο κεκορεσμένο με διαλύτη (3.2). Ξηραίνεται η πλάκα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

5.3 **Εμφάνιση**

5.3.1 Η πλάκα παρατηρείται σε υπεριώδες φως στα 254 nm

5.3.2 Η τελείως ξηρή πλάκα ψεκάζεται με το διάλυμα 3.3 στοιχείο α)

Αφήνεται να ξηρανθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί ένα λεπτό και αμέσως ψεκάζεται με διάλυμα 3.3 στοιχείο β)

Η πλάκα ξηραίνεται σε κλίβανο στους 60 °C. Οι κηλίδες εμφανίζονται πορτοκαλόχρωμες με τις ακόλουθες τιμές Rf 4-αμινοβενζοϊκός α-μονογλυκεριν εστέρας 0,07 4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο 0,55

Β. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό του 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκεριν εστέρα. Με την ίδια μέθοδο είναι δυνατό να προσδιοριστεί και το 4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο. Προσδιορίζεται κατ' ανώτατο όριο 5 % (m/m) 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκεριν εστέρα και 1 % (m/m) 4-αμινοβενζοϊκού αιθυλίου.

2 ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκεριν εστέρα και του 4-αμινοβενζοϊκού αιθυλίου που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα (% m/m).

3. ΑΡΧΗ

Το προς ανάλυση προϊόν διασπείρεται σε μεθανόλη και μετά κατάλληλη επεξεργασία του γίνεται ο προσδιορισμός με υγρή χρωματογραφία υψηλής πιέσεως (HPLC)

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας και κατάλληλα για HPLC

4.1 Μεθανόλη

4.2 Δισοξινο-ορθοφωσφορικό κάλιο: KH_2PO_4.

4.3. Οξικός ψευδάργυρος $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

4.4 Οξικό οξύ $d\frac{20}{4} = 1{,}05$

4.5 Σιδηροκυανιούχο κάλιο $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

4.6 4-υδροξυβενζοϊκό αιθύλιο

4.7 4-αμινοβενζοϊκός α-μονογλυκεριν εστέρας

4.8 4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο (βενζοκαΐνη)

4.9 Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (0,02 M): 2,72 g δισόξινο-ορθο-φωσφορικού καλίου (4.2) διαλύονται σε ένα λίτρο νερού

4.10 Διαλύτης εκλούσεως ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (4.9)-μεθανόλη (4.1) 61:39 (v/v)

Η σύνθεση της κινητής φάσης μπορεί να αλλάξει, με σκοπό να επιτευχθεί βαθμός διαχωρισμού R ίσος ή μεγαλύτερος του 1,5

$$R = 2 \frac{d R_2 - d R_1}{W_1 + W_2}$$

όπου

R_1 και R_2 = χρόνοι κατακράτησης σε min για τις δύο κορυφές

W_1 και W_2 = το εύρος των αντίστοιχων κορυφών του δείγματος στο μέσο του ύψους εκφρασμένο σε mm

d = η ταχύτητα του χαρτιού σε mm/min

4.11 Φυλασσόμενο διάλυμα 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκεριν εστέρα ζυγίζονται επακριβώς 40 mg περίπου 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκεριν εστέρα και φέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Διαλύονται σε 40 ml μεθανόλης (4.1) συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή με το ρυθμιστικό διάλυμα (4.9) και αναμειγνύεται

4.12 Φυλασσόμενο διάλυμα 4-αμινοβενζοϊκού αιθυλίου ζυγίζονται επακριβώς 40 mg περίπου 4-αμινοβενζοϊκού αιθυλίου και φέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Διαλύονται σε 40 ml μεθανόλης (4.1) και συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή με το ρυθμιστικό διάλυμα (4.9) και αναμειγνύεται

4.13 Διάλυμα εσωτερικού προτύπου. Ζυγίζονται επακριβώς 50 mg περίπου 4-υδροξυβενζοϊκού αιθυλίου (4.6) και διαλύονται σε 40 ml μεθανόλης (4.1). Το διάλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή με το ρυθμιστικό διάλυμα (4.9) και αναμειγνύεται

4.14 Πρότυπα διαλύματα. Παρασκευάζονται τέσσερα πρότυπα διαλύματα δι' αραιώσεως στο διαλύτη εκλούσεως (4.10), σύμφωνα με τον πιο κάτω πίνακα

Πρότυπο διάλυμα	4-αμινοβενζοϊκός α-μονογλυκεριν εστέρας		4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο		4-υδροξυ-βενζοϊκό αιθύλιο	
	ml (4.11)	μg/ml (¹)	ml (4.12)	μg/ml (¹)	ml (4.13)	μg/ml
I		8	2	8	10	50
II	4	6	3	12	10	50
III	6	24	4	16	10	50
IV	10	40	5	20	10	50

(¹) Αυτές οι τιμές δίνονται ενδεικτικά και αντιστοιχούν στις ακριβείς μάζες των διαλυμάτων 4.11, 4.12 και 4.13 [illegible]. Τα διαλύματα αυτά μπορούν να ληφθούν με διαφορετικό τρόπο

4.15 Διάλυμα Carrez I 26,5 g σιδηροκυανιούχου καλίου (4.5) διαλύονται σε απεσταγμένο νερό και συμπληρώνεται ο όγκος στα 250 ml

4.16 Διάλυμα Carrez II 54,9 g οξικού ψευδαργύρου (4.3) και 7,5 ml οξικού οξέος (4.4) διαλύονται σε νερό και πληρώνεται ο όγκος στα 250 ml

4.17 Lichrosorb R-18 ή ισοδύναμο των 5 μm

5 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1 Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός.

5.2 Συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής πιέσεως με ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας μεταβλητού μήκους κύματος και θερμοστάστη ρυθμισμένο στους 45 °C

5.3 Στήλη από ανοξείδωτο χάλυβα

μήκος 250 mm,

εσωτερική διάμετρος 4,6 mm,

υλικό πληρώσεως Lichrosorb RP-18 (4.17).

5.4. Λουτρό υπερήχων

6 **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

6.1 **Προετοιμασία δείγματος**

6.1.1 Περίπου 1 g δείγματος ζυγίζεται επακριβώς σε ποτήρι των 100 ml και προσθέτονται 10 ml μεθανόλης (4.1)

6.1.2 Τοποθετείται το ποτήρι σε λουτρό υπερήχων (5.4) επί 20 λεπτά προς σχηματισμό εναιωρήματος. Το εναιώρημα που επιτυγχάνεται μ' αυτό τον τρόπο μεταφέρεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml με τη βοήθεια 75 ml διαλύτη εκλούσεως (4.10). Προσθέτονται διαδοχικά 1 ml διαλύματος Carrez I (4.15) και 1 ml διαλύματος Carrez II (4.16) και αναμειγνύεται μετά από κάθε προσθήκη. Συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή με διαλύτη εκλούσεως (4.10), αναμειγνύεται πάλι και διηθείται από χάρτινο πτυχωτό ηθμό

6.1.3 3 ml του διηθήματος 6.1.2 και 5 ml του διαλύματος εσωτερικού προτύπου (4.13) φέρονται σε σιφώνιο σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με διαλύτη εκλούσεως (4.10), αναμειγνύεται. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για τη χρωματογραφική ανάλυση που περιγράφεται στην παράγραφο 6.2

6.2. **Χρωματογραφία**

6.2.1. Ρυθμίζεται η ταχύτητα ροής της κινητικής φάσης (4.10) στα 1,2 ml/min και τοποθετείται η στήλη σε θερμοκρασία 45 °C

6.2.2. Τοποθετείται ο ανιχνευτής (5.2) στα 274 nm

6.2.3. Με μικροσύριγγα ενίενται 20 μl του διαλύματος (6.1.3) στο χρωματογράφο και μετράται το εμβαδόν των κορυφών.

6.3. **Καμπύλη αναφοράς**

6.3.1 Ενίενται 20 μl από καθένα από τα πρότυπα διαλύματα (4.14) και μετράται το εμβαδόν των κορυφών

6.3.2 Για κάθε συγκέντρωση υπολογίζεται η σχέση μεταξύ των εμβαδών των κορυφών του 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκερινεστέρα και εκείνων του εσωτερικού προτύπου. Οι σχέσεις αυτές σημειώνονται στον άξονα των Y και οι σχέσεις των αντιστοίχων μαζών στον άξονα των X

6.3.3 Γίνεται το ίδιο και για το 4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο

7 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

7.1 Από την καμπύλη αναφοράς 6.3 ευρίσκεται η σχέση των μαζών (Rp_1, Rp_2) που αντιστοιχεί στη σχέση των εμβαδών των κορυφών που υπολογίστηκαν στο 6.2.3,

όπου

Rp_1 = μάζα 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκερινεστέρα/μάζα 4-υδροξυβενζοϊκού αιθυλίου

Rp_2 = μάζα 4-αμινοβενζοϊκού αιθυλίου/μάζα 4-υδροξυβενζοϊκού αιθυλίου.

7.2 Από την ευρεθείσα σχέση των μαζών υπολογίζεται η εκατοστιαία περιεκτικότητα (% m/m) του 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκερινεστέρα και του 4-αμινοβενζοϊκού αιθυλίου με τους παρακάτω τύπους

$$g\,\%\ (m/m)\ \text{4-αμινοβενζοϊκός α-μονογλυκερινεστέρας} = Rp_1 \times \frac{q}{6\,p}$$

$$g\,\%\ (m/m)\ \text{4-αμινοβενζοϊκό αιθύλιο} = Rp_2 \times \frac{q}{6\,p}$$

όπου

q = η ποσότητα του 4-υδροξυβενζοϊκού αιθυλίου (εσωτερικό πρότυπο) σε mg που ζυγίστηκε στο 4.13

p = ποσότητα δείγματος σε g που ζυγίστηκε στο 6.1.1

8 ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

8.1 Για περιεκτικότητα 4-αμινοβενζοϊκού α-μονογλυκερινεστέρα 5 % (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που έγιναν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,25 %

8.2 Για περιεκτικότητα 4-αμινοβενζοϊκού αιθυλίου 1 % (m/m) η διαφορά των αποτελεσμάτων μεταξύ δύο παραλλήλων προσδιορισμών που έγιναν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,10 %

9 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

9.1 Πριν γίνει ο προσδιορισμός ελέγχεται εάν το δείγμα περιέχει ουσίες που ενδέχεται να συμπέσουν με την κορυφή του εσωτερικού προτύπου (4-αμινοβενζοϊκού αιθυλίου) στο χρωματογράφημα

9.2. Για τον έλεγχο της απουσίας προσμείξεων επαναλαμβάνεται ο προσδιορισμός, μεταβάλλοντας την αναλογία της μεθανόλης στην κινητή φάση κατά 10 %

XXIV ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΟΒΟΥΤΑΝΟΛΗΣ

1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί για τον προσδιορισμό της χλωροβουτανόλης σε συγκέντρωση μέχρι 0,5 % (m/m) σε όλα τα καλλυντικά προϊόντα εκτός των αεροζόλ

2 ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε χλωροβουτανόλη που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα (% m/m).

3 ΑΡΧΗ

Ο προσδιορισμός γίνεται με τη μέθοδο της αερίου χρωματογραφίας μετά κατάλληλη κατεργασία του προς ανάλυση προϊόντος και χρησιμοποίηση της 2,2,2-τριχλωροαιθανόλης ως εσωτερικού προτύπου

4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.

4.1 **Χλωροβουτανόλη (1,1,1 τριχλωρο-2-μεθυλοπροπανόλη-2).**

4.2 2,2,2-τριχλωροαιθανόλη

4.3 Απόλυτη αιθανόλη.

(¹) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725

4.4 Πρότυπο διάλυμα χλωροβουτανόλης: 0,025 g σε 100 ml αιθανόλη (4.3) (m/v).

4.5 Πρότυπο διάλυμα 2,2,2-τριχλωροαιθανόλης 0,004 g σε 100 ml αιθανόλη (4.3) (m/v)

5 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1 Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός.

5.2. Συσκευή αερίου χρωματογραφίας με ανιχνευτή ηλεκτρονίων 63 Ni

6 **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

6.1 **Προετοιμασία του δείγματος**

0,1 έως 0,3 g δείγματος ζυγίζονται με ακρίβεια και φέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Διαλύονται σε αιθανόλη (4.3), προστίθεται 1 ml του διαλύματος εσωτερικού προτύπου (4.5) και συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι **τη χαραγή με αιθανόλη (4.3).**

6.2 **Συνθήκες της αερίου χρωματογραφίας**

6.2.1 Οι συνθήκες εργασίας πρέπει να είναι τέτοιες ώστε ο βαθμός διαχωρισμού R της στήλης να είναι ίσος ή μεγαλύτερος του **1,5**

$$R = 2\ \frac{d'R_2 - d'R_1}{W_1 + W_2}$$

όπου

R_1, R_2 = οι χρόνοι κατακρατήσεως σε min για 2 συνεχόμενες κορυφές

W_1, W_2 = το εύρος των αντιστοίχων κορυφών στο μέσο του ύψους εκφρασμένο σε mm

d' = η ταχύτητα του χαρτιού σε mm/min

6.2.2 Το αποτέλεσμα αυτό λαμβάνεται υπό τις ακόλουθες συνθήκες εργασίας

Στήλη	I	II
Υλικό	γυαλί	ανοξείδωτος χάλυβας
Μήκος	1,80 m	3 m
Εσωτερκή διάμετρος	3 mm	3 mm
Υλικό πληρώσεως	10 % carbowax 20 M TPA επί Gas-chrom Q 80-100 mesh	5 % OV 17 επί chromosorb WAW DMCS 80 έως 100 mesh
Προετοιμασία	2 έως 3 ημέρες στους 190 ° C	—
Θερμοκρασίες		
— σημείο εγχύσεως	200 °C	150 °C
— στήλη	150 °C	100 °C
— ανιχνευτής	200 °C	150 °C
Φέρον αέριο	άζωτο	αργό-μεθάνιο (95/5 v/v)
Ταχύτητα ροής	35 ml/min	32 ml/min

6.3. **Καμπύλη αναφοράς**

Σε πέντε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml φέρεται 1 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (4.5) και 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 και 0,60 ml του διαλύματος 4.4 αντίστοιχα, συμπληρώνονται οι φιάλες μέχρι τη χαραγή με αιθανόλη (4.3) και αναμιγνύονται.

Εγχύεται 1 μl από το καθένα από τα πιο πάνω διαλύματα στο χρωματογράφο με τις συνθήκες εργασίας που περιγράφονται στο σημείο 6.2.2 και χαράσσεται η καμπύλη αναφοράς τοποθετώντας στον άξονα των X τη σχέση των μαζών χλωροβουτανόλης/2,2,2-τριχλωροαιθανόλης και στον άξονα των Ψ τη σχέση των αντιστοίχων εμβαδών των κορυφών.

6.4 Εγχύεται 1 μl από το διάλυμα που έχει ληφθεί στο σημείο 6.1 και τηρούνται οι συνθήκες που περιγράφονται στο σημείο 6.2.2

7 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

7.1 Από την καμπύλη αναφοράς (6.3) υπολογίζεται η ποσότητα a, που εκφράζεται σε μg χλωροβουτανόλης στο διάλυμα 6.1

7.2 Η περιεκτικότητα της χλωροβουτανόλης στο δείγμα % m/m υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$\%\ \text{χλωροβουτανόλη}\ (m/m) = \frac{a \times 10^2}{p \times 10^6} = \frac{a}{p \times 10^4}$$

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

Για περιεκτικότητα σε χλωροβουτανόλη 0,5 % (m/m) η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,01 %

Παρατήρηση

Αν το αποτέλεσμα είναι ίσο με ή υπερβαίνει την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση θα πρέπει να αναζητηθεί ενδεχόμενη παρουσία προσμείξεων

XXV ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΙΝΗΣ

Α ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της κινίνης σε σαμπουάν και λοσιόν μαλλιών

2 ΑΡΧΗ

Η κινίνη ανιχνεύεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας σε πλάκα silicagel από τον κυανούν φθορισμό που παρουσιάζει σε όξινες συνθήκες στα 360 nm

Για επιβεβαίωση ο φθορισμός αυτός εξαλείφεται με ατμούς βρωμίου και ακολούθως με ατμούς αμμωνίας εμφανίζεται κίτρινος φθορισμός

3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας

3.1 Πλάκες silicagel χωρίς δείκτη φθορισμού, πάχους 0,25 mm και διαστάσεων 20 × 20 cm

3.2. Διαλύτης αναπτύξεως. τολουόλιο/διαιθυλαιθέρας/διχλωρομεθάνιο/διαιθυλαμίνη 20-20-20-8 (v/v/v/v)

3.3 Μεθανόλη.

3.4 Θειικό οξύ 96 % ($d\frac{20}{4}$ = 1,84).

3.5 Διαιθυλαιθέρας.

3.6. Αντιδραστήριο εμφάνισης: 5 ml θειικού οξέος (3.4) προστίθενται προσεκτικά σε 95 ml διαιθυλαιθέρα (3.5) υπό ψύξη.

3.7. Βρώμιο

3.8. Διάλυμα αμμωνίας 28 % ($d\frac{20}{4}$ = 0,90).

3.9 Άνυδρη κινίνη.

3.10 Πρότυπο διάλυμα: ζυγίζονται επακριβώς περίπου 100 mg άνυδρης κινίνης (3.9) και διαλύονται με μεθανόλη μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml.

4 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1 Συνήθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

(¹) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725

4 2 Λουτρό υπερήχων

4 3 Φίλτρα millipore FH 0,5 μm ή αντίστοιχα με κατάλληλη συσκευή διηθήσεως.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5 1 **Προετοιμασία του δείγματος**

Ζυγίζεται επακριβώς ποσότητα καλλυντικού προϊόντος που ενδέχεται να περιέχει περίπου 100 mg κινίνης Φέρεται μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, διαλύεται και συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγη με μεθανόλη (3 3) Πωματίζεται και αφήνεται σε συσκευή υπερήχων (4 2) για μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου Διηθείται με φίλτρο (4.3) και το διήθημα χρησιμοποιείται για τη χρωματογραφία

5 2 **Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας**

Τοποθετούνται στην πλάκα silicagel (3 1) 1 μl προτύπου διαλύματος (3 10) και 1 μl διαλύματος δείγματος (5 1) Αναπτύσσεται το χρωματογράφημα σε απόσταση 15 cm με διαλύτη 3 2 σε θάλαμο κεκορεσμένο με το διαλύτη (3.2)

5 3 **Εμφάνιση**

5 3 1. Ξηραίνεται η πλάκα σε θερμοκρασία δωματίου

5 3 2 Ψεκάζεται με αντιδραστήριο 3 6

5 3.3 Η πλάκα ξηραίνεται επί μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου

5 3 4 Παρατηρείται σε υπεριώδες φως μήκους κύματος 360 nm Η κινινη εμφανίζεται ως φθορίζουσα έντονη κυανη κηλίδα

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι τιμές Rf των κυριοτέρων αλκαλοειδων συγγενών της κινινης, οταν αναπτύσσονται με το διαλύτη 3 2

Αλκαλοειδή	Rf
Κινινη	0,20
Κινιδίνη	0,29
Κιγχονίνη	0,33
Κιγχονιδίνη	0,27
Υδροκινιδίνη	0,17

5 3 5 Για επιβεβαίωση της παρουσίας της κινίνης, η πλάκα εκτίθεται σε ατμούς βρωμίου (3.7) για μία περίπου ωρα με αποτέλεσμα την εξαφάνιση του φθορισμού. Όταν η ίδια πλάκα εκτεθεί σε ατμούς αμμωνίας (3 8) οι κηλίδες επανεμφανίζονται με καστανό χρώμα Τέλος, όταν η πλάκα ξαναεξετασθεί στο υπεριώδες φως στα 360 nm εμφανίζεται κιτρινωπός φθορισμός

Όριο ανιχνεύσεως 0,1 μg κινίνης

B ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον ποσοτικό προσδιορισμό της κινίνης στα σαμπουάν και στις λοσιόν μαλλιών Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό μέγιστης συγκέντρωσης 0,5 % (m/m) στα σαμπουάν και 0,2 % (m/m) στις λοσιόν μαλλιών.

2 ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε κινίνη που προσδιορίζεται με αυτή τη μέθοδο εκφράζεται επί τοις % κατά μάζα (% m/m).

3 ΑΡΧΗ

Μετά από κατάλληλη κατεργασία τού προς ανάλυση προϊόντος, ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται με υγρή χρωματογραφία υψηλής πιέσεως (HPLC).

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας και κατάλληλα για HPLC.

4.1 Ακετονιτρίλιο

4.2. Δισόξινο φωσφορικό κάλιο KH_2PO_4.

4 3. Ορθοφωσφορικό οξύ 85 % ($d\frac{20}{4} = 1,7$).

4 4. Βρωμιούχο τετραμεθυλαμμώνιο

4 5 Άνυδρος κινίνη

4 6 Μεθανόλη.

4 7 Διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος 0,1 M διαλύονται 11,53 g ορθοφωσφορικού οξέος (4 3) σε 1 000 ml απεσταγμένου νερού μέσα σε ογκομετρική φιάλη.

4 8 Διάλυμα δισόξινου φωσφορικού καλίου 0,1 M διαλύονται 13,6 g δισόξινου φωσφορικού καλίου (4.2) σε 1 000 ml απεσταγμένου νερού μέσα σε ογκομετρική φιάλη.

4 9 Διάλυμα βρωμιούχου τετραμεθυλαμμωνίου διαλύονται 15,40 g βρωμιούχου τετραμεθυλαμμωνίου (4.4) σε 1 000 ml απεσταγμένου νερού μέσα σε ογκομετρική φιάλη

4 10 **Διαλύτης εκλούσεως: ορθοφωσφορικό οξύ 0,1 M (4.7)-δισόξινο φωσφορικό κάλιο 0,1 M (4.8)-βρωμιούχο τετραμεθυλαμμώνιο 0,1 M (4.9)-νερό για HPLC-ακετονιτρίλιο (4.1): 10-50-100-340-90 (v/v/v/v/v). Η σύνθεση της κινητής φάσεως μπορεί να αλλάζει με σκοπό να πετύχουμε βαθμό διαχωρισμού R≥1,5**

$$R = 2\ \frac{d'R_2 - d'R_1}{W_1 + W_2}$$

όπου

R_1 και R_2 = οι χρόνοι κατακρατήσεως εκφρασμένοι σε λεπτα για δύο συνεχομενες κορυφές
W_1 και W_2 = το εύρος κορυφών στο μέσο του ύψους εκφρασμενο σε min
d' = η ταχύτητα του χαρτιού σε mm/min

4 11 **Silica κατεργασμένη με octadécylsilane, 10 μm.**

4 12 Διαλύματα προτύπου ζυγίζονται απακριβως περίπου 5 10, 15 και 20 mg κινινης (4 5) σε μια σειρά ογκομετρικών φιαλών των 100 ml Συμπληρώνονται μέχρι τη χαραγή με μεθανόλη (4 6) και ανακινείται το περιεχόμενο των φιαλών μέχρι διαλύσεως της κινίνης. Διηθείται το καθένα από τα πιο πάνω δείγματα από φίλτρο (5 5) των 0,5 μm

5 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5 1 Συνήθης εργαστηριακος εξοπλισμος

5 2 Λουτρό υπερήχων

5 3. Συσκευη υγρής χρωματογραφίας υψηλής πιέσεως με ανιχνευτή υπεριωδους ακτινοβολίας μεταβαλλομένου μήκους κύματος

5 4 Στήλη από ανοξείδωτο χάλυβα

μήκος 25 cm,
εσωτερική διάμετρος. 4,6 mm,
υλικό πληρώσεως: silica κατεργασμένη με octadécylsilane (4.11).

5 5 Φίλτρο millipore FH 0,5 μm ή αντίστοιχο, με κατάλληλη συσκευή διηθησεως

6 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6 1 **Προετοιμασία του δείγματος**

Ζυγίζεται επακριβώς κατάλληλη ποσοτητα δείγματος που αντιστοιχεί σε 10,0 mg περίπου άνυδρης κινίνης μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Προστίθενται 20 ml μεθανόλης (4 6) και τοποθετείται η φιάλη σε λουτρό υπερήχων (5.2) επί 20 λεπτά. Συμπληρώνεται η φιάλη μέχρι τη χαραγή με μεθανόλη (4 6) Αναμειγνύεται το διάλυμα και διηθείται μια ποσότητα με το φίλτρο (5 5)

6.2 **Συνθήκες χρωματογραφίας**

- Ταχύτητα κινητής φάσης (4 10) 1,0 ml/min
- Ανιχνευτής. 332 nm
- Ενιέμενος όγκος 10,0 μl του διηθημένου διαλύματος (6 1).
- Μέτρηση του εμβαδού των κορυφών.

6.3. **Καμπύλη αναφοράς**

Ενίεται, τουλάχιστον τρεις φορές, 10 μl από το καθένα από τα διαλύματα προτυπου (4 12), μετράται το εμβαδόν των κορυφών και υπολογίζεται ο μέσος όρος των εμβαδών για κάθε συκγέντρωση.

Χαράσσεται η καμπύλη αναφοράς.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

7.1. Από την καμπύλη αναφοράς (6.3) προσδιορίζεται η ποσότητα της ανύδρου κινίνης, εκφραζόμενη σε μg, που περιέχεται στον όγκο που ενέθηκε.

7 2. **Η συγκέντρωση της ανύδρου κινίνης στο δείγμα, εκφραζόμενη επί τοις εκατό κατά μάζα, ευρίσκεται** από τον ακόλουθο τύπο·

$$\%\ (m/m)\ \text{ανύδρου κινίνης} = \frac{B}{A}$$

όπου:

B = η ποσότητα σε μg ανύδρου κινίνης που περιέχεται σε 10 μl του διηθημένου διαλύματος (6.1).
A = η μάζα του δείγματος (6.1) σε g

8. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (1)

Για περιεκτικότητα ανύδρου κινίνης της τάξεως του 0,5 % (m/m), η διαφορά μεατξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,02 %.

Για περιεκτικότητα ανύδρου κινίνης της τάξεως του 0,2 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,01 %

XXVI ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΘΕΙΩΔΩΝ ΚΑΙ ΟΞΙΝΩΝ ΘΕΙΩΔΩΝ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ανόργανων θειωδων και όξινων θειωδών στα καλλυντικά προϊόντα. Είναι κατάλληλη μόνο για προϊόντα που έχουν υδατική ή αλκοολική φάση και για συγκέντρωση μέχρι 0,2 % εκφραζόμενη σε διοξείδιο του θείου.

Α ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1 ΑΡΧΗ

Το δείγμα θερμαίνεται με υδροχλωρικό οξύ και το απελευθερούμενο διοξείδιο του θείου ανιχνεύεται από την οσμή του ή από τη δράση του πάνω σε δείκτη χάρτου

2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας

2 1. Υδροχλωρικό οξύ (4 M)

2 2 Αμυλο-ιωδικός χάρτης ή άλλος κατάλληλος χάρτινος δείκτης

3 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3 1 Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός

3.2 Σφαιρική φιάλη (25 mg) εφοδιασμένη με μικρό κάθετο ψυκτήρα

4. **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

4.1. Ποσότητα δείγματος 2,5 g περίπου τοποθετείται στη φιάλη (3 2) με 10 ml υδροχλωρικό οξυ (2 1)

4 2. Αναμειγύεται και θερμαίνεται μέχρι βρασμού.

4 3 Γίνεται έλεγχος της έκλυσης του διοξειδίου του θείου από την οσμή ή με το δείκτη χάρτου (2.2)

Β. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειώδη ή όξινα θειώδη που προσδιορίζεται με αυτή τη μέθοδο εκφράζεται **ως διοξείδιο του θείου επί τοις εκατό κατά μάζα.**

2. ΑΡΧΗ

Το δείγμα οξινίζεται και το απελευθερούμενο διοξείδιο του θείου αποστάζεται σε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το θειικό οξύ που σχηματίζεται ογκομετρείται με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.

3.1. Υπεροξείδιο του υδρογόνου 0,2 % (m/v). Παρασκευάζεται την ημέρα της χρησιμοποίησης.

3.2. Ορθοφωσφορικό οξύ ($d\frac{25}{4} = 1,75$).

3.3 Μεθανόλη.

3 4 Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (0,01 M)

3 5 Άζωτο

3.6 Δείκτης: μείγμα 1 : 1 (v/v) ερυθρού του μεθυλίου (0,03 % m/v σε αιθανόλη) και κυανού του μεθυλενίου (0,05 % m/v σε αιθανόλη).
Το διάλυμα διηθείται.

4 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4 1 Συνηθης εργαστηριακός εξοπλισμός.

4 2 Συσκευή αποστάξεως (βλέπε σχήμα)

5. **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

5.1 Ποσότητα δείγματος 2,5 g περίπου ζυγιζονται επακριβώς και εισάγεται στη συσκευή απόσταξης A (βλέπε σχήμα).

5 2. Προσθέτονται 60 ml νερού και 50 ml μεθανόλης (3 3) και αναμειγύονται.

5 3. 10 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (3 1), 60 ml νερού και μερικές σταγόνες δείκτη (3 6) τοποθετούνται στον υποδοχέα της απόσταξης D (βλέπε σχήμα). Προσθέτονται μερικές σταγόνες υδροξειδίου του νατρίου (3.4) μέχρις ότου ο δείκτης γίνει πράσινος.

5 4 Επαναλαμβάνεται το 5 3 στην πλυντρίδα ασφαλείας E (βλέπε σχήμα).

5 5 Συνδέεται η συσκευή και ρυθμιζεται η ροη του αζώτου (3 5) σε περίπου 60 φυσαλίδες το λεπτό

5 6 Χύνονται 15 ml ορθοφωσφορικού οξέος (3 2) από τη χοάνη μέσα στη φιάλη απόσταξης A.

5.7. Θερμαίνεται ισχυρά μέχρι βρασμού και μετά αφήνεται σε ήπιο βρασμό επί 30 λεπτά συνολικά.

5.8. Αποσυνδέεται ο υποδοχέας απόσταξης D Εκπλένεται ο σωλήνας. Ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (3 4) μέχρις ότου ο δεικτης (3 6) γίνει πράσινος.

6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειώδη ή όξινα θειώδη επί τοις εκατό κατά μάζα υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\%\ m/m\ \text{διοξειδίου του θείου} = \frac{3,2\ MV}{m}$$

όπου:

M = μοριακή συγκέντρωση του διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (3.4)·
V = όγκος (σε ml) υδροξειδίου του νατρίου (3.4) που απαιτείται για την ογκομέτρηση (5.8)
m = μάζα (σε g) του δείγματος (5 1).

7 ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (2)

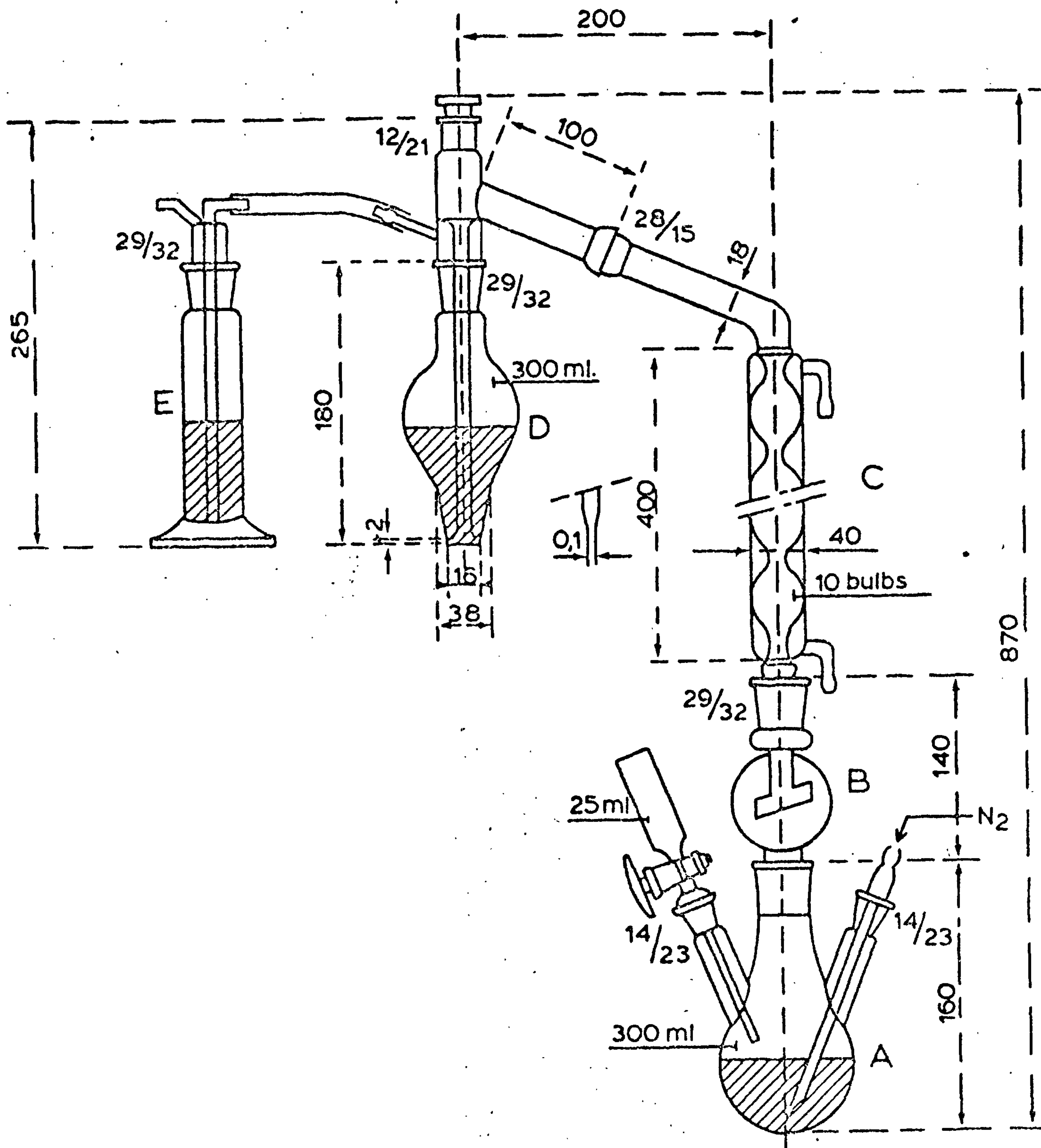
Για περιεκτικότητα διοξειδίου του θείου 0,2 % m/m, η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,006 %.

(1) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725.

(2) Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725.

Συσκευή απόσταξης διοξειδίου του θείου κατά Tanner

Όλες οι διαστάσεις δίνονται σε mm



XXVII ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΧΛΩΡΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των χλωρικών στις οδοντόπαστες και άλλα καλλυντικα προιόντα

Α. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1. ΑΡΧΗ

Τα χλωρικά άλατα διαχωρίζονται από τα άλλα αλογονικα με χρωματογραφία λεπτης στιβάδας και ανιχνεύονται από την οξείδωση του ιωδιούχου καλίου σε ιώδιο

2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρεπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.

2 1 Διαλύματα αναφοράς: πρόσφατα υδατικά διαλύματα χλωρικού, βρωμικού και ιωδικού καλίου (0,2 % m/v)

2.2 Διαλύτης αναπτύξεως διάλυμα αμμωνίας (28 % m/v)/ακετόνη/βουτανόλη (60-130-30 v/v/v).

2 3 Υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου (5 % m/v)

2 4 Διάλυμα αμύλοι (1 έως 5 % m/v)

2.5 Υδροχλωρικό οξύ. Μ

2.6 Έτοιμες προς χρήση πλάκες επιστρωμένες με λεπτή στιβάδα κυτταρινης (παχος 0,25 mm)

3 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Συνηθης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

4. **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

4 1 Ποσότητα δείγματος 1 g περίπου εκχυλίζεται με νερο. διηθειται και αραιωνεται περιπου στα 25 ml

4 2 Τοποθετειται στη πλάκα (2.6) ξεχωριστά από 2 μl του διαλυματος (4 1) και των τριων διαλυμάτων αναφοράς (2 1)

4.3 Η πλάκα (2.6) τοποθετείται σε θάλαμο και αναπτύσσεται με ανιούσα χρωματογραφία μέχρι τα τρία τέταρτα περίπου του ύψους της με διαλύτη (2 2).

4.4 Η πλάκα αποσείρεται από το θάλαμο και αφήνεται να εξατμισθεί ο διαλύτης (αυτό μπορει να διαρκέσει μέχρι δύο ώρες).

4.5 Αρχικά ψεκάζεται η πλάκα με ιωδιούχο κάλιο (2.3) και αφήνεται να ξηρανθει επί πεντάλεπτο περιπου

4.6. Στη συνέχεια ψεκάζεται με διάλυμα αμύλου (2.4) και αφήνεται να ξηρανθεί επί πεντάλεπτο περιπου

4.7. Τέλος ψεκάζεται με υδροχλωρικό οξύ (2.5).

5. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Η παρουσία χλωρικών αλάτων πιστοποιείται με την εμφάνιση κυανής (ή ενδεχομένως καστανής) κηλιδας μετα μισή ώρα. Οι τιμές των Rf είναι οι εξής.

Ουσία	Rf
Ιωδικά	0 έως 0,2
Βρωμικά	0,5 έως 0,6
Χλωρικά	0,7 έως 0,8

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα βρωμικά και ιωδικά άλατα δίνουν αμέσως αντίδραση και ότι δεν πρέπει να γίνεται σύγχιση μεταξύ των κηλίδων των βρωμικών και χλωρικών ενώσεων.

Β. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα των χλωρικών αλάτων που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή εκφράζεται επι τοις εκατό κατά μάζα.

2. ΑΡΧΗ

Τα χλωρικά άλατα ανάγονται από σκόνη ψευδαργύρου σε όξινο περιβάλλον Τα σχηματιζόμενα χλωριούχα άλατα μετρώνται με ποτενσιομετρική ογκομέτρηση χρησιμοποιωντας διάλυμα νιτρικού αργύρου Ένας ανάλογος προσδιορισμός πριν από την αναγωγή ελέγχει την πιθανή παρουσία αλογονούχων ενώσεων

3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας

3 1 Οξικό οξύ 80 % m/m

3 2 Σκόνη ψευδαργύρου

3 3 Τιτλοδοτημένο διάλυμα νιτρικού αργυρου 0 1 Μ

4 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4 1 Συνηθης εργαστηριακός εξοπλισμός

4 2 Ποτενσιομετρο με ηλεκτρόδιο ενδείξεως αργυρου

5. **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

5 1 **Προετοιμασία του δείγματος**

Ζυγιζεται επακριβως ποσότητα δείγματος (m) 2 g περίπου σε σωληνα φυγοκέντρου Προστιθενται περίπου 15 ml οξικου οξεος (3 1) και αναμειγνύεται προσεκτικά Αφήνεται επι 30 λεπτά και φυγοκεντρείται επι 15 λεπτά στις 2 000 στροφές/λεπτό Μεταφέρεται το υπερκείμενο διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml Επαναλαμβάνεται δύο φορές η φυγοκέντρηση με προσθηκη 15 ml Επαναλαμβάνεται δύο φορές η φυγοκέντρηση με προσθήκη 15 ml οξικού οξέος (3 1) στο ίζημα Συλλέγεται το διάλυμα που περιέχει τα χλωρικά άλατα στην ίδια ογκομετρική φιάλη και συμπληρώνεται με οξικο οξύ (3 1) μεχρι τη χαραγή

5 2 **Αναγωγή των χλωρικών**

Σε 20 ml από το διάλυμα (5 1) προστιθενται 0,6 g σκονης ψευδαργυρου (3 2) Φέρονται σε βρασμό σε φιάλη με κάθετο ψυκτήρα Μετά 30 λεπτά βρασμού, το διάλυμα ψύχεται και διηθειται Εκπλυνεται η φιαλη με νερό Τα εκπλύματα διηθούνται και συνενώνονται με το διήθημα

5.3 **Ποσοτικός προσδιορισμός των χλωριούχων**

Το διάλυμα (5 2) ογκομετρείται με νιτρικό άργυρο (3 3) με τη βοήθεια ποτενσιομετρου (4 2) Κατα τον ιδιο τρόπο ογκομετρούνται 20 ml του διαλύματος (5 1) με νιτρικό άργυρο (3 3)

Εάν το προιόν περιέχει παράγωγα βρωμίου ή ιωδίου, τα οποία μετά την αναγωγη μπορεί να απελευθερωσουν βρωμιούχα ή ιωδιούχα, η καμπύλη ογκομετρήσεως θα παρουσιάσει πολλά σημεια καμπής. Στην περίπτωση αυτή, ο όγκος του διαλύματος νιτρικού αργύρου (3.3) που αντιστοιχεί στα χλωριούχα είναι η διαφορά του τελευταίου και του προτελευταίου σημείου καμπής.

6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα των χλωρικών στο δείγμα (% m/m) υπολογίζεται από τον τύπο

$$\% \text{ χλωρικά } (ClO_3^-) \text{ m/m} = \frac{20,9 \, (V - V') \, M}{m}$$

όπου:

V = ο όγκος (ml) του διαλύματος νιτρικού αργύρου (3.3) που χρησιμοποιήθηκε για την ογκομέτρηση του διαλύματος (5 2)

V' = ο όγκος (ml) του διαλύματος νιτρικού αργυρου (3 3) που χρησιμοποιήθηκε για την ογκομέτρηση του διαλύματος (5 1)·

M = η μοριακότητα (molarity) του διαλύματος νιτρικού αργύρου (3 3)

m = η μάζα (g) του δείγματος (5 1)

7 ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ [1]

Για περιεκτικότητα χλωρικών 3 έως 5 % m/m, διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμων που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,07 % m/m

XXVIII ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΩΔΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος περιγράφει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό του ιωδικού νατρίου στα καλλυντικά που εκπλένονται μετά τη χρήση τους

Α ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1 ΑΡΧΗ

Το ιωδικο νάτριο διαχωρίζεται από τα άλλα αλογονικά με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας και ανιχνεύεται με την οξείδωση των ιωδιουχων σε ιώδιο

2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικου βαθμού καθαρότητας.

2 1 Διαλύματα αναφοράς Υδατικά διαλύματα χλωρικου, βρωμικού και ιωδικού καλίου (0,01 % m/v) παρασκευασμένα πρόσφατα.

2 2 Διαλυτης ανάπτυξης.

Διάλυμα αμμωνιας (28 % m/v)/ακετόνη/βουτανόλη (60/130/30 v/v/v)

2 3 Υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου (5 % m/v)

2 4 Διάλυμα αμύλου (1 μέχρι 5 % m/v).

2 5 Υδροχλωρικό οξύ, 1Μ.

3 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3 1 Έτοιμες πλάκες κυτταρίνης για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (0,25 mm)

3 2 Συνηθης εργαστηριακός εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

4. **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

4.1. 1 g δείγματος εκχυλίζεται με νερό, διηθείται και αραιώνεται στα 10 ml περίπου.

4.2. Τοποθετούνται 2 μl αυτού του διαλύματος στη γραμμή εκκινήσεως της πλάκας (3.1) μαζί με 2 μl από το καθένα από τα διαλύματα αναφοράς (2.1).

4.3 Τοποθετείται η πλάκα σε θάλαμο και αναπτύσσεται με ανιούσα χρωματογραφία κατά τα τρία τέταρτα περίπου του μήκους της πλάκας με το διαλύτη (2.2).

4 4 Απομακρύνεται η πλάκα από το θάλαμο και αφήνεται να εξατμισθεί ο διαλύτης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (αυτό μπορεί να διαρκέσει μέχρι δύο ώρες).

4.5 Ψεκάζεται η πλάκα με ιωδιούχο κάλιο (2.3) και αφήνεται να ξηρανθεί επί πέντε λεπτά περίπου

4.6. Ψεκάζεται με διάλυμα αμύλου (2.4) και αφήνεται να ξηρανθεί επί πέντε λεπτά περίπου

4.7. Τέλος ψεκάζεται με υδροχλωρικό οξύ (2.5)

5. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Εάν υπάρχουν ιωδικά άλατα εμφανίζεται αμέσως κυανή κηλίδα με τιμή Rf περίπου 0 έως 0,2 (το χρώμα της κηλίδας μπορεί να είναι καστανό ή να γίνει καστανό κατά τη παραμονή).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα βρωμικά δίνουν αμέσως αντίδραση με τιμές Rf 0,5 έως 0,6 ενώ τα χλωρικά μετά 30 λεπτά περίπου, με τιμές Rf 0,7 έως 0,8.

Β. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ιωδικό νάτριο που προσδιορίζεται με αυτή τη μέθοδο εκφράζεται επί τοις εκατό κατά μάζα.

2 ΑΡΧΗ

Το ιωδικό νάτριο διαλύεται στο νερό και προσδιορίζεται με υγρή χρωματογραφία υψηλής πιεσεως (HPLC) με χρησιμοποίηση, εν σειρά, μιας στηλης ανεστραμένης φάσης C18 και μιας ανιο-ανταλλακτικής στήλης

3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας και κατάλληλα για υγρή χρωματογραφία υψηλής πιέσεως (HPLC)

3 2 Υδροχλωρικό οξύ, 4Μ

3 2 Υδατικό διάλυμα θειώδους νατρίου, 5 % m/v.

3 3 Φυλασσόμενο διάλυμα ιωδικού νατρίου

Παρασκευάζεται διάλυμα που να περιέχει 50 mg ιωδικού νατρίου σε 100 ml νερού.

3.4. Δισόξινο ορθοφωσφορικό κάλιο.

3.5 Όξινο ορθοφωσφορικό νάτριο. $2H_2O$

3 6 HPLC κινητή φάση 3,88 g δισόξυνου ορθοφωσφορικού καλιου (3 4) και 1,19 g μονόξινου ορθοφωσφορικού νατρίου $2H_2O$ (3 5) διαλύονται σε ένα λίτρο νερου.

Το pH του προκύπτοντος διαλύματος είναι 6,2

3 7 pH-μετρικός χάρτης γενικής χρήσης, pH 1—11

4 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός

4 1 Κυκλικός χάρτινος ηθμός, διαμέτρου 110 mm, Schleicher και Schull αριθ 575 ή ανάλογος

4 2 Συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής πιέσεως με ανιχνευτή μεταβλητού μήκους κύματος

4 3 Στήλες μήκος 120 mm, εσωτερική διάμετρος 4,6 mm. Δύο στήλες συνδεδεμένες σειρά, η πρώτη nécléosil (R) 5 C18 ή ανάλογη, η δεύτερη vydac, ™-301 SB ή ανάλογη.

---

[1] Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 5725.

5. **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

5.1. **Προετοιμασία των δειγμάτων**

5.1.1. *Υγρά δείγματα (σαμπουάν)*

Ζυγίζεται επακριβώς ποσότητα δείγματος 1 g περίπου σε βαθμολογημένο γυάλινο σωλήνα με εσμυρισμένο πώμα ή σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml. Συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή, αναμειγνύεται και εάν είναι απαραίτητο διηθείται.

Προσδιορίζεται η ποσότητα των ιωδικών ανιόντων στο διάλυμα με τη βοήθεια χρωματογραφίας υψηλής πίεσης σε υγρή φάση, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.

5.1.2 *Στερεά δείγματα (σαπούνι)*

Το δείγμα λεπτοτεμαχίζεται ζυγίζεται επακριβώς ποσότητα 1 g περίπου. Φέρεται σε βαθμολογημένο γυάλινο κύλινδρο των 100 ml με εσμυρισμένο πώμα.

Συμπληρώνεται μέχρι 50 ml με νερό και ανακινείται ισχυρά επί ένα λεπτό. Φυγοκεντρείται ή διηθείται από διηθητικό χαρτί ή αφήνεται το μείγμα να παραμείνει τουλάχιστον μία νύχτα. Το ζελατινώδες διάλυμα ανακινείται ισχυρά και διηθείται από διηθητικό χαρτί (4.1). Στο διήθημα γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός των ιωδικών με HPLC όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.2

5.2 **Χρωματογραφία**

Ταχύτητα ροής 1 ml/min

Μήκος κύματος ανιχνευτή 210 nm

Ενιέμενος όγκος 10 ml

Μέτρηση εμβαδόν της κορυφής.

5.3 **Βαθμονόμηση**

Λαμβάνονται από το φυλασσόμενο διάλυμα (3.3) 1,0 — 2,0 — 5,0 — 10,0 και 20,0 ml αντίστοιχα σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml

Συμπληρώνονται μέχρι την χαραγή και αναμειγνύονται

Τα διαλύματα που επιτυγχάνονται περιέχουν 0,01 — 0,02 — 0,05 — 0,10 και 0,20 mg ιωδικού νατρίου ανά ml αντίστοιχα

Ποσότητα 10 μl από κάθε διάλυμα αναφοράς ενίεται στο χρωματογράφο (4.3). Προσδιορίζεται το εμβαδόν των κορυφών για τα ιωδικά άλατα και χαράζεται η καμπύλη που απεικονίζει τη σχέση του εμβαδού των κορυφών με τη συγκέντρωση του ιωδικού νατρίου

6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα του ιωδικού νατρίου επί τοις εκατό κατά μάζα (% m/m) από τον τύπο.

$$\% \text{ (m/m) ιωδικού νατρίου} = \frac{Vc}{10\ m}$$

όπου

m = η μάζα, σε γραμμάρια του προς εξέταση δείγματος (5.1)

V = ο συνολικός όγκος του διαλύματος του δείγματος, σε ml που λαμβάνεται, όπως περιγράφεται στο

c = η συγκέντρωση, σε mg/ml ιωδικού νατρίου, όπως προκύπτει από την καμπύλη αναφοράς (5.3)

7 ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (¹)

Για περιεκτικότητα ιωδικού νατρίου 0,1 % (m/m), η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων δύο παραλλήλων προσδιορισμών που πραγματοποιούνται στο ίδιο δείγμα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,002 %

8 ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ

8.1 **Αρχή**

Στο οξινισμένο διάλυμα του καλλυντικού, τα ιωδικά (IO_3^-) ανάγονται προς ιωδιούχα (I^-) από τα θειώδη και το προκύπτον διάλυμα εξετάζεται με HPLC. Αν μετά την κατεργασία με θειώδη μια κορυφή με χρόνο κατακράτησης αντίστοιχο προς το χρόνο κατακράτησης των ιωδικών εξαφανιστεί, η αρχική αυτή κορυφή μπορεί κατά πάσα πιθανότητα να αποδοθεί στα ιωδικά

8.2 **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

5 ml του διαλύματος του δείγματος που λαμβάνεται, όπως περιγράφεται στη παράγραφο 5.1, φέρονται σε κωνική φιάλη

Ρυθμίζεται το pH του διαλύματος σε τιμή 3 ή μικρότερη με υδροχλωρικό οξύ (3.1) και pH-μετρικό χαρτί (3.7)

Προστίθενται 3 σταγόνες διαλύματος θειώδους νατρίου (3.2) και αναμειγνύεται.

Ενίεται ποσότητα 10 μl από το διάλυμα στον υγρό χρωματογράφο (4.2). Συγκρίνεται αυτό το χρωματογράφημα με το χρωματογράφημα που λαμβάνεται, όπως περιγράφεται στη παράγραφο 5, για το ίδιο δείγμα

Άρθρο 4.

Ισχύς

Η παρούσα απόφαση αρχίζει να ισχύει από τη δημοσίευσή της στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως.
Η απόφαση αυτή να δημοσιευθεί στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως.

Αθήνα, 27 Δεκεμβρίου 1985

ΟΙ ΥΠΟΥΡΓΟΙ

ΥΦΥΠΟΥΡΓΟΣ ΕΘΝ. ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ	ΥΓΕΙΑΣ, ΠΡΟΝΟΙΑΣ ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΩΝ ΑΣΦΑΛΙΣΕΩΝ
Γ. ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ	**ΓΕΩΡΓ. ΓΕΝΝΗΜΑΤΑΣ**

ΑΠΟ ΤΟ ΕΘΝΙΚΟ ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟ